

SISTEMAS MAGNÉTICOS GRANULARES EN LÁMINAS DELGADAS DE HIERRO PREPARADAS POR SPUTTERING

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias
Físicas por

Félix Jiménez Villacorta

Director:

Prof. Carlos A. Prieto de Castro

Tutor:

Prof. Leonardo Soriano de Arpe

Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Febrero 2007



A mis padres

*"Physics is like sex: sure, it may give some practical results,
but that's not why we do it."*

Richard P. Feynman

*"Aprender sin pensar es inútil,
Pensar sin aprender es peligroso."*

Confucio

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Carlos: tú has hecho que me desarrolle, no sólo como científico, sino también como persona. Gracias Carlos *"In science... I was a stranger, you took me in"*.

Gracias a mi tutor Leonardo Soriano por su confianza *"Nothing I can't do without a lens to see it all up close"*.

A las niñas, que me han dado mucho más de lo que uno puede imaginarse: Eva *"Blessings are not just for the ones who kneel... luckily"*; Ana *"Ooh oh ooh,... the sweetest thing"*; Isabel *"All because of you"*; María *"Even better than the real thing"*; Elena *"What more in the name of love"*. Al inclito: Mariano *"Uno, dos, tres,... catorce!"*.

A mis "hermanos mayores"; habéis dejado una huella imborrable: Merche *"She's the candle burning in my room"*; Ángel *"You've been trying to throw your arms around the world"*.

A los científicos de mi grupo: Rafa, Alicia y Mar *"Take these hands"*.

A mis compañeros de despacho: Juan Luis *"Please, never let me go"*; Débora, cuida de él *"¡Cuidado, muchachos!"*; César *"Over me and over you, stuck together with God's glue"*; Alberto *"In New York freedom looks like too many choices"*.

A los iónicos: Fernan “*Looking for to save my save my soul*”; Pilar “*Some days you’re quick, but most days you’re speedy*”; Laura “*You make me feel like I can fly, so high... Elevation*”; Mónica “*She’s gonna dream out the world she wants to live it, she’s gonna dream out loud*”; Óscar “*Dici che il fiume trova la via al mare*”.

A Montse, Elvira, Javi, Rubén, José Ángel (el joven), José Ángel (el más joven), Ramón,... y a todos mis compañeros de banquetes diarios, del grupo de teatro, de salidas nocturnas. Sois treinta mil, y cambiáis cada año (difícil controlaros); por ello, gracias extendidas “*Two shots of happy, one shot of sad, you think I’m not good, well I know I’ve been bad*”.

A la gente con la que he colaborado: Yves, Jolanta, Cármenes, Carlos, Neil, Juan, Germán, etc... “*Through appliance of science we’ve got that ring of confidence*”.

A las que me regalan su sonrisa cada día: Marisa y Sonia “*On your knees, boy!*”.

A mis antiguos compañeros de almuerzo, café y tertulia: Álvaro, Bea, Juan, Lola, Marta, Elisa, Cefe... Gracias, Fotónicos “*A man melts the sand, so he can see the world outside*”.

A los que han descubierto que mi pueblo transforma sus mentes: Marta “*I’ll come crawling, falling at your feet*”; gracias Carlos “*I went out walking with a bible and a gun*”, por cuidar de ella; Elenita “*How could beauty be so kind to an ordinary guy*”; Esther “*You’re dangerous ‘cause*

you're honest"; Graciela "Grace... she carries a world on her hips"; Mario "Someone you can lend a hand"; Sergio "Always forever now..."; Inés "Love is blindness... I don't wanna see", you are his sunshine; Javi "Boom-cha, discohèque!"; Cesitar "Midnight... is where the day begins".

A los que maduran conmigo: María Carmen y Juan Carlos *"Like a dessert needs rain, like a town needs a name, I need your love"*; Ana y Cristina *"And a woman needs a man like a fish needs a bicycle"*; Laurita y Alberto *"You're a precious stone"*; Mercedes y Alfonso *"I'm ready for the laughing gas"*; Nacho y Lourdes *"Time is a train, makes the future the past, it leaves you standing in the station, your face pressed up against the glass"*.

A los que comenzaron conmigo el gran paso: Miguel y Cristina *"If you walk away, walk away... I will follow"*; Jessica y Diego *"I'm still enchanted by the light you brought to me"*; Félix y Mayte *"Freedom has the scent like the top of a new born baby's head"*; Aurora y Juanjo *"Eyes in a world of blindness, a river in a time of dryness, a harbour in the tempest"*; Alberto *"What a way to go chasing thought"*.

Grazie alla mia amica: ovunque andrò ti penserò, Maria *"24 milla baci"*. Grazie mille, Toni *"E all'improvviso ecco là qua"*.

A ellos, Patricia *"I spent my whole time running, she spent her running after me. When I feel myself going down, I just call and she comes around"*; Manolo *"Utsukushiki mononi tuite katarimasho"*; Padre *"One love, one blood"*; Madre *"Gloria... if I had anything, anything at all I'll give it to you"*.

*“Time won’t leave me as I am,
but time won’t take the boy out of this man.”*

El trabajo que se expone a continuación se enmarca dentro del estudio y la preparación de materiales magnéticos a escala nanométrica. El objetivo es la obtención de un comportamiento magnético granular en láminas delgadas de hierro preparadas por *sputtering*. Una de las aportaciones que se quiere destacar, relativa al método de fabricación de estos sistemas magnéticos nanocristalinos, es la preparación de láminas delgadas con temperatura de sustrato muy por debajo de la temperatura ambiente. El trabajo se completa con la preparación mediante *sputtering* secuencial de multicapas de hierro y nitruro de silicio, con el objeto de obtener un sistema de partículas en el interior de una matriz al disminuir progresivamente el grosor de la lámina metálica hasta rangos cercanos a su rugosidad.

ÍNDICE

0. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN	13
1. LAMINAS DELGADAS DE HIERRO NANOCRISTALINO PREPARADAS POR SPUTTERING SOBRE SUSTRATO A BAJA TEMPERATURA	23
1.1 Preparación	25
1.2 Propiedades magnéticas	30
<i>1.2.1 Ciclos de magnetización</i>	30
<i>1.2.2 Curvas magnetotérmicas</i>	38
1.3 Caracterización estructural	53
<i>1.3.1 Técnicas de rayos X (XRD y EXAFS). Introducción</i>	53
<i>1.3.2 Técnicas de rayos X (XRD y EXAFS). Resultados y discusión</i>	58
<i>1.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Introducción</i>	70
<i>1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Resultados y discusión</i>	71
1.4 Caracterización composicional y química	74
<i>1.4.1 Técnicas de análisis mediante haces de iones (RBS y NRERS). Introducción</i>	75
<i>1.4.2 Técnicas de análisis mediante haces de iones (RBS y NRERS). Resultados y discusión</i>	78
<i>1.4.3 Espectroscopía de fotoemisión (XPS). Introducción</i>	84
<i>1.4.4 Espectroscopía de fotoemisión (XPS): Resultados y discusión</i>	85
1.5 Propiedades de transporte	92

1.5.1. Introducción	92
1.5.2. Preparación y caracterización	93
1.5.3. Propiedades magnéticas y magnetorresistivas	96
1.6 Resumen del capítulo 1	104

2. LÁMINAS ULTRADELGADAS DE HIERRO PREPARADAS POR SPUTTERING SOBRE SUSTRATO A BAJA TEMPERATURA111

2.1 Preparación	113
2.2 Caracterización estructural	117
2.2.1 Reflectividad de rayos X (XRR)	117
2.2.2 Difracción de rayos X de alta resolución	119
2.3 Propiedades magnéticas	123
2.3.1 Ciclos de magnetización	123
2.3.2 Curvas magnetotérmicas	128
2.4 Caracterización magnética y composicional: Dicroísmo magnético (XMCD)	133
2.5 Propiedades de transporte: C-SFM	139
2.6 Resumen del capítulo 2	145

3. MULTICAPAS DE HIERRO/NITRURO DE SILICIO149

3.1 Preparación	151
3.2 Propiedades magnéticas	154
3.2.1 Curvas magnetotérmicas	154
3.2.2 Ciclos de magnetización	160

3.3 Caracterización magnética y composicional: Dicroísmo magnético (XMCD)	167
3.4 Caracterización estructural y composicional	170
<i>3.4.1. Reflectividad de rayos X (XRR)</i>	<i>170</i>
<i>3.4.2. Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS)</i>	<i>175</i>
<i>3.4.3. Absorción de rayos X (EXAFS)</i>	<i>180</i>
<i>3.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	<i>183</i>
3.5 Resumen del capítulo 3	185
<u>4. CONCLUSIONES GENERALES</u>	189
<u>PUBLICACIONES A LAS QUE HA DADO LUGAR LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS</u>	197
<u>REFERENCIAS</u>	199

0. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

Introducción

Los avances actuales en la investigación de nuevos materiales están dando lugar a mejoras sustanciales en la preparación de nanomateriales magnéticos para su aplicación en diversas áreas tecnológicas.^{1,2} El control a escala nanométrica de los procesos de preparación y caracterización ha conducido no sólo al desarrollo de nuevos materiales con propiedades singulares, sino además al mejor entendimiento de los fenómenos físicos que presentan.^{3,4,5} Los nanomateriales magnéticos han sido estudiados durante más de 50 años,⁶ pero aún requieren un mayor estudio, no sólo desde el punto de vista tecnológico, sino también atendiendo a cuestiones fundamentales relacionadas con la física de ciertos fenómenos observados. Aparte de sus aplicaciones futuras en la mejora de la grabación magnética y en el desarrollo de materiales magnéticos blandos y duros, se ha experimentado recientemente sobre las aplicaciones de los nanomateriales magnéticos en el campo de la biología.

El estudio de los sistemas nanocristalinos con comportamiento granular, tales como nanopartículas magnéticas en el interior de una matriz y sistemas de agregado recubierto (*core-shell*) es considerado hoy en día una de las áreas más fascinantes en el campo de la ciencia de materiales a escala nanométrica,^{7,8} copando una buena parte del mercado global tecnológico en el área de los materiales magnéticos. Los avances en estos campos de investigación están directamente relacionados con las propiedades singulares que poseen.⁹ El hecho de que, en un sistema nanocristalino, la relación de átomos en la superficie respecto del interior

aumente significativamente puede dar lugar a mejoras en las propiedades magnéticas (como el aumento de la coercitividad y la anisotropía)^{10,11} y a nuevos fenómenos asociados con la nanoescala, como comportamientos magnéticos exóticos de las nanopartículas (como por ejemplo, el comportamiento de vidrio de espín de los átomos de la superficie),^{12,13} magnetorresistencia gigante^{14,15} o nuevos fenómenos cuánticos. Estas nanoestructuras poseen un considerable interés debido a sus llamativas propiedades, totalmente distintas a las del volumen (*bulk*), esenciales en el desarrollo de la nanociencia, sobre todo en los campos de la spintrónica y de las memorias magnéticas. Las propiedades magnéticas están intrínsecamente determinadas por sus características estructurales, tales como la cristalinidad y las dimensiones de partícula. Por tanto, la capacidad de controlar tales características permiten, de algún modo, "sintonizar" el comportamiento magnético de dichos sistemas.

Sin embargo, la disminución progresiva de las dimensiones de las partículas conduce a superar el límite superparamagnético (dimensión crítica por debajo de la cual la magnetización de las partículas fluctúa por efectos térmicos). Uno de los fenómenos más interesantes para vencer la fluctuación superparamagnética y mejorar las aplicaciones de los materiales magnéticos es el fenómeno de anisotropía de canje que se produce por interacción de canje en la intercara formada por el material ferromagnético y un material antiferromagnético (FM-AFM),¹⁶ cuyo efecto más visible consiste en el desplazamiento de los ciclos de histéresis (*exchange bias*) en el eje del campo magnético.¹⁷ También se ha propuesto que la aparición de *exchange bias* en sistemas de partículas puede deberse a la interacción de los agregados ferromagnéticos con los espines desordenados de la superficie, con comportamientos de tipo "vidrio de espín".

Los materiales nanoestructurados que presentan anisotropía de canje tienen también aplicaciones interesantes.¹⁸ Las nanopartículas con superficie modificada (pasivada, etc...) proporcionan un aumento de la coercitividad que puede aplicarse en la mejora de materiales magnéticos duros. Sin embargo, las bajas temperaturas de bloqueo observadas limitan sus aplicaciones. Las nanopartículas metálicas (p. ej. Fe) pasivadas con una capa de óxido se están utilizando para la obtención de desacoplamiento magnético y aplicación en memorias magnéticas. Con el desarrollo de la espintrónica, el abanico de aplicaciones de los sistemas ferromagnético-antiferromagnético (FM-AFM) se ha ampliado. Para la creación de sistemas de válvula de espín y de uniones magnéticas túnel, se utiliza una capa AFM adicional para anclar magnéticamente una de las capas FM. Con ello se consigue elegir orientaciones paralela o antiparalela de las dos capas FM mediante la aplicación de un campo pequeño. Recientemente, se ha considerado el *exchange bias* como un mecanismo apropiado para estabilizar la magnetización de nanoestructuras frente a fluctuaciones térmicas.¹⁹

Justificación del método de preparación

Entre los procesos de fabricación de láminas delgadas, el sputtering con magnetrón ha demostrado ser uno de los métodos más versátiles utilizados en la preparación de estos sistemas granulares.²⁰ La técnica de sputtering es un método de depósito muy adecuado por su bajo coste y su precisión en cuanto a la repetitividad de la cantidad de material depositado. Además, al utilizar gases no contaminantes, se le ha denominado un proceso no contaminante.^{21,22} Los métodos para fabricar estas nanoestructuras van

desde el codepósito a partir de dos fuentes por separado (sea mediante co-sputtering o mediante sputtering secuencial) hasta la preparación a partir de una única fuente que contenga los elementos que compondrán la fase metálica particulada y el medio dentro del cual se dispersará.²³ En este trabajo se presenta un estudio minucioso de la preparación, caracterización y propiedades físicas de sistemas magnéticos granulares basados en el hierro.

Esquema de la memoria

El Capítulo 1 presenta el trabajo realizado durante el estudio de los sistemas magnéticos formados por lámina delgada de hierro nanocristalino crecidos por sputtering a bajas temperaturas de sustrato, muy por debajo de la temperatura ambiente. Aprovechando las modificaciones en la microestructura que induce el cambio de temperatura, la posterior oxidación de estas láminas preparadas a bajas temperaturas proporcionará un método muy sencillo de fabricar estructuras granulares formadas por partículas metálicas rodeadas por una fase óxido (estructuras *core-shell*). Además, teniendo en cuenta el crecimiento columnar, típico de las láminas depositadas mediante sputtering, se ha hecho un estudio con el objetivo de estimar las dimensiones promedio de granos cristalinos. Utilizando técnicas de absorción y difracción de rayos X se ha elaborado un modelo geométrico para calcular los tamaños de las partículas en las direcciones perpendicular y paralela al sustrato.

En el Capítulo 2 se ahonda en el mismo proceso de preparación a bajas temperaturas para fabricar hierro nanocristalino en lámina ultradelgada, con grosores de unos pocos nanómetros, aprovechando el tipo de crecimiento de las láminas a esas temperaturas en las primeras fases de

depósito. Se ha observado que para las muestras preparadas a bajas temperaturas, el depósito del material deja de ser uniforme a lo largo del sustrato, como ocurre en las láminas preparadas a temperatura ambiente, y sus granos se reordenan en cadenas interconectadas presentando una morfología similar a las de tipo dendrítico.

El Capítulo 3 está dedicado al estudio de hierro nanocristalino en multicapa. Se relata el proceso de preparación de multicapas hierro/nitruro de silicio mediante sputtering secuencial, variando el espesor de la capa de Fe. A un determinado grosor crítico la lámina de hierro presenta una estructura discontinua, sugiriendo el paso de un sistema multicapa a un sistema granular. Estas multicapas darán lugar a sistemas de partículas superparamagnéticas, que podrán ser objeto en un futuro próximo de estabilización magnética.

Técnicas experimentales utilizadas

La caracterización de los sistemas granulares requieren técnicas que posean una resolución del orden del nanómetro.

Para el desarrollo de este trabajo se ha utilizado un importante número de equipos, bien para la preparación y el tratamiento de muestras, o bien para la caracterización. La preparación de las láminas delgadas de Fe se ha llevado a cabo utilizando los equipos de pulverización catódica mediante magnetron disponibles en el laboratorio de sputtering del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Para la preparación de láminas delgadas a bajas temperaturas, se ha utilizado un equipo de vacío en el que se puede hacer descender y controlar la temperatura del portasustratos como

característica principal. Para la fabricación de las multicapas Fe / Si₃N₄, se ha utilizado un equipo con dos magnetrones para la realización de sputtering secuencial.

La caracterización estructural mediante difracción de rayos X (XRD) se ha realizado en los difractómetros disponibles, tanto de polvo y texturas, en el ICMM (Brucker AXS). Las caracterizaciones utilizando radiación sincrotrón, esto es, difracción de alta resolución, espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS) y dicroísmo magnético por absorción de rayos X (XMCD), se han llevado a cabo en el LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique), en el ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) y en el Synchrotron Radiation Source (SRS, laboratorio de Daresbury). El estudio de las muestras mediante XPS ha sido posible en colaboración con los Drs. Yves Huttel y Elisa Román, del ICMM. Los experimentos utilizando técnicas de análisis mediante haces de iones se han llevado a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales de Madrid (CMAM), en estrecha colaboración con el doctor Ángel Muñoz Martín.

El estudio de las propiedades magnéticas se han llevado a cabo en el servicio de magnetometría SQUID (Quantum Design, MPMS5) en el ICMM. El estudio de las propiedades de magnetotransporte ha sido realizado en los laboratorios del ICMA bajo la dirección de la Dra. Jolanta Stankiewicz.

En cuanto a las técnicas de microscopía se han hecho preparaciones de películas delgadas para su observación en sección transversal mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la Universidad Carlos III

de Madrid en colaboración con la Dra. Carmen Ballesteros y también en la Universidad de Aveiro con la Dra. Mercedes Vila. Por último, la caracterización de las láminas ultradelgadas de hierro mediante microscopía de puntas (AFM) se ha llevado a cabo en colaboración con el grupo de la Prof. Carmen Ocal del ICMM.

1. LAMINAS DELGADAS DE HIERRO
NANOCRISTALINO PREPARADAS POR
SPUTTERING SOBRE SUSTRATO A
BAJA TEMPERATURA

1.1 Preparación.

Uno de los parámetros de crecimiento que influyen en la microestructura (y, por ende, en sus propiedades físicas) de las láminas delgadas es la temperatura de sustrato durante el depósito.²⁴ La dependencia con la temperatura afecta principalmente a procesos de difusión sobre la superficie y procesos de tensión-deformación. Los cambios en la microestructura con la temperatura de sustrato van desde una estructura fibrosa y porosa hasta un crecimiento columnar. Parte de este trabajo se centra en la obtención de granos cristalinos pequeños en láminas delgadas depositadas mediante *sputtering* con magnetrón controlando sus dimensiones utilizando la temperatura de sustrato como parámetro.

El *sputtering* con magnetrón es la técnica de pulverización catódica que permite una mayor eficacia y control de los parámetros de depósito.²⁵ Entre las distintas geometrías de magnetrón, el más utilizado hoy en día es el magnetrón planar, ya que es la geometría más efectiva para cubrir sustratos planos de forma uniforme, permitiendo además trabajar a presiones más bajas (10^{-3} mbar) y voltajes menos elevados ($\sim 200\text{-}500$ V).²⁶ Los magnetrones utilizados en este trabajo son de forma circular, y constan de un cátodo circular conectado a una fuente de potencia (DC o RF) sobre el que se sitúa el blanco del material que se desea pulverizar. Bajo el cátodo existen unos imanes permanentes que confinan magnéticamente a las cargas.

Cuando se produce la descarga, debido a la aplicación de un voltaje negativo, el anillo definido por el campo magnético concentra un gran

número de electrones, provenientes tanto del gas ionizado como del blanco, debido al impacto que sobre éste efectúan los iones (electrones secundarios). Estos electrones se ven sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Los electrones describen trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de campo hacia el centro del blanco, y son repelidos por el potencial negativo y por la alta densidad de líneas de campo en esa región. Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior, pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de todos estos movimientos es dotar a los electrones de un largo recorrido de forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esa zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor. La elección de los gases es importante a la hora de determinar el tipo de crecimiento. Para que el gas no reaccione con el blanco, es necesaria la utilización de gases nobles. Por su relación entre la masa atómica (los iones pulverizantes deben ser relativamente pesados) y su precio, el argón es el gas más comúnmente utilizado.²⁷ Un esquema del mecanismo de pulverización de un blanco mediante magnetrón viene representado en la figura 1.

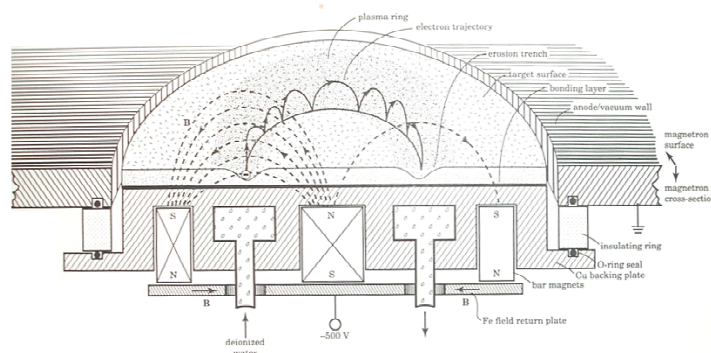
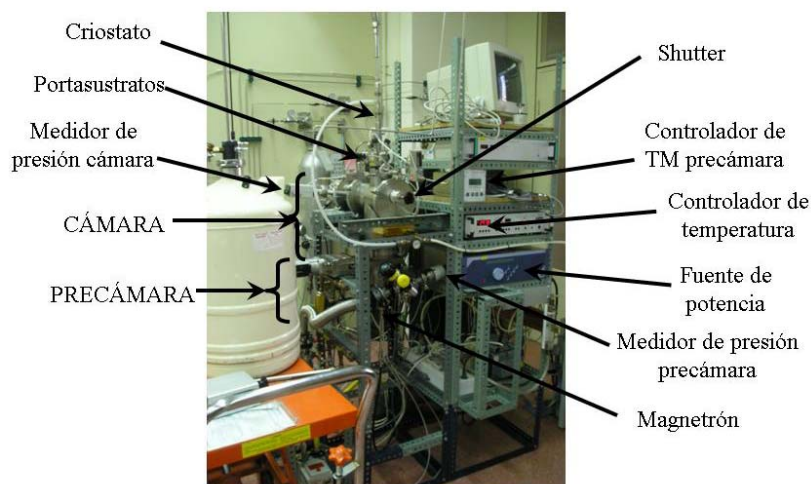


Fig. 1.1.1. Esquema de un magnetrón planar. El radio de los electrones se ha aumentado para mayor claridad

La preparación de las láminas delgadas a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente se realizó mediante sputtering con magnetrón en un equipo de vacío cuyo rasgo más característico es la posibilidad de alcanzar y controlar las bajas temperaturas a las que se somete el sustrato. Para ello, el equipo dispone de un sistema diseñado que consiste en un criostato de flujo continuo (CF100, de Oxford Instruments) implementado en el portasustratos. Este dispositivo está gobernado por un controlador de temperatura (ITC-502, de Oxford Instruments), que permite seleccionar y mantener la temperatura de sustrato deseada con una resolución de 0.1 K. El controlador estabiliza la temperatura deseada a partir de la combinación de un foco frío (un flujo de nitrógeno líquido controlado manualmente) y un foco caliente (resistencia situada en el portamuestras controlado electrónicamente).

El resto del equipo lo compone una cámara de acero inoxidable en forma de cruz sellada con juntas de vitón, en la que se hace vacío mediante una bomba turbomolecular (TV-301 Varian), asistida con una bomba

rotatoria (Varian). Posee una precámara, separada de la cámara mediante una válvula de guillotina, con el fin de facilitar el cambio de blanco sin romper el vacío de dicha cámara. La presión base es del orden de 10^{-7} mbar, mientras que la presión de Ar durante el proceso de deposición es constante a 5×10^{-3} mbar. Los blancos usados son de Fe puro al 99.9% de un grosor de 0.5 mm. El magnetrón es magnético (diferente del estándar, para evitar el apantallamiento de las líneas de campo que confinan el plasma debido a un blanco ferromagnético), planar y de dos pulgadas (de Angstrom Sciences) y la fuente usada para suministrar la energía es una fuente DC (Hüttinger). La potencia aplicada al magnetrón para el crecimiento de estas láminas siempre ha sido menor de 10 W, lo que permite tasas de depósito muy lentas. La mayor parte del proceso está automatizado y controlado por un PC. Los dispositivos controlados por el PC son: las bombas turbomoleculares, los medidores de presión en precámara y cámara, los controladores de flujo de gases (*mass flow controllers*) y la temperatura de sustrato.



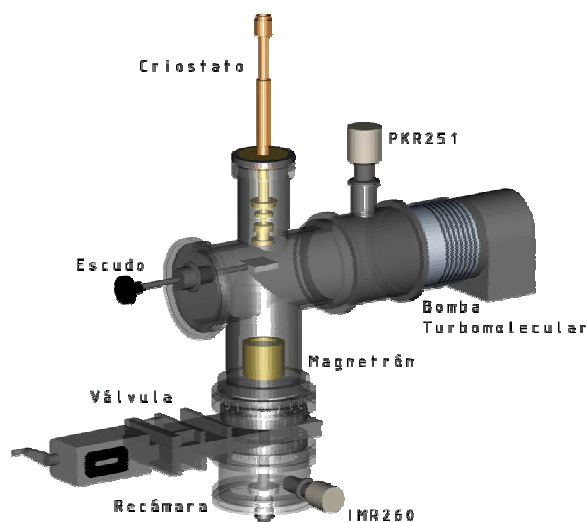


Fig. 1.1.2. Equipo experimental y esquema general del interior del equipo utilizado para la preparación de láminas delgadas a bajas temperaturas de sustrato.

En este trabajo, se han preparado láminas de hierro mediante DC-sputtering con magnetrón de un grosor de alrededor de 100 nm. La temperatura de sustrato durante el depósito ha sido variada para cada muestra, en un rango que va de 150 K a 300 K. La tasa de depósito fue de aproximadamente 1.2 nm/min. La oxidación controlada de las láminas de Fe se realiza dentro de la propia cámara de preparación, exponiendo la lámina depositada a una atmósfera de oxígeno controlando la entrada de O_2 mediante un controlador de flujo másico. La presión de oxígeno a la que es sometida la lámina es del orden de 10^{-1} mbar. Para evitar posteriores oxidaciones, la muestra fue cubierta por una lámina de Au de 20 nm. Además, se han realizado muestras en las mismas condiciones, pero sin oxidar (para ello, se deposita la capa de Au inmediatamente después de depositar el Fe, sin exponer la lámina a la presencia de O_2), para tomarlas como referencia.

1.2 Propiedades magnéticas.

1.2.1 Ciclos de magnetización

Las medidas magnéticas han sido llevadas a cabo en un magnetómetro SQUID (del inglés *Superconducting QUantum Interferometer Device*) MPMS-5 de Quantum Design. Este tipo de magnetómetro es un dispositivo configurado específicamente para el estudio de la magnetización de pequeñas muestras experimentales sobre un amplio rango de temperaturas (de 1.7 K a 400 K habitualmente) y campos magnéticos de hasta 5 T, con una resolución en la magnetización de 10^{-6} emu. El sistema SQUID MPMS presenta un conjunto de anillos superconductores enlazados con un sensor SQUID.

La muestra se mide mediante un método de extracción, para lo que realiza un movimiento de ésta hacia arriba a lo largo de cierta distancia y posteriormente analizando el voltaje de salida del detector SQUID. Si el voltaje del SQUID presenta un numero suficientemente grande de datos puntuales, entonces puede ser representado gráficamente como una función de la posición de la muestra. Esta situación se encuentra ilustrada en la Figura 1, en donde la forma correspondiente a la curva del grafico es una función de la geometría de los anillos de detección usados en el sistema MPMS.

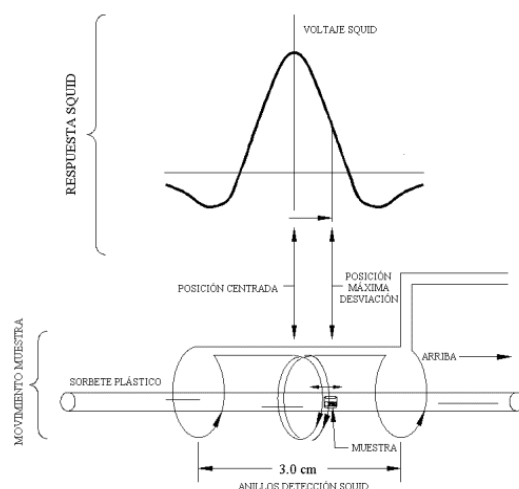


Fig. 1.2.1. Anillos superconductores, disposición experimental de la muestra y señal obtenida mediante magnetómetro SQUID.

Los ciclos de magnetización que se presentan a continuación fueron obtenidos a diferentes temperaturas de medida, después de un enfriamiento con campo aplicado (*field-cooled*) de 20 kOe. Los valores máximos de campo aplicado fueron de 50 kOe para todos los ciclos. El campo ha sido aplicado generalmente en la dirección paralela al plano de la lámina (*in-plane*).

Las curvas isotermas de magnetización obtenidas a 10 K y a 300 K para las muestras parcialmente oxidadas se representan en la figura 2. A primera vista se observan diferencias importantes dependiendo de la temperatura de preparación (T_S). Mientras que las muestras preparadas a T_S más altas presentan unos ciclos simétricos, en las muestras preparadas a $T_S=200$ K se observa mayor diferencia entre la coercitividad a diferentes temperaturas. Además sus ciclos a bajas temperaturas se encuentran desplazados. La causa de esto último hay que atribuirlo al efecto de desplazamiento de canje (en inglés *exchange bias*).

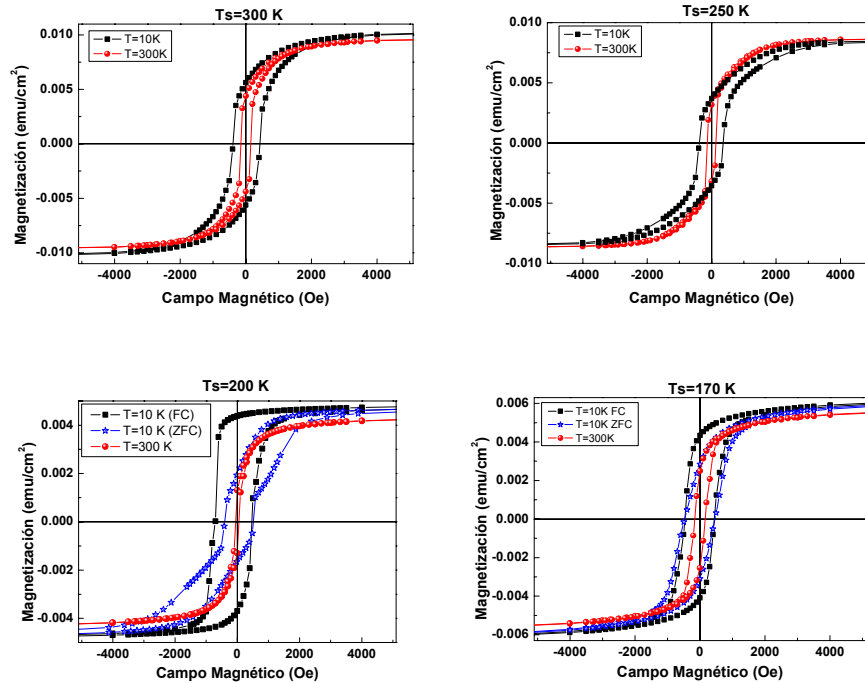


Figura 1.2.2. Ciclos de magnetización a $T=10$ K y $T=300$ K de las láminas de hierro oxidadas controladamente

La anisotropía de canje es una anisotropía unidireccional que se puede explicar a grandes rasgos como la interacción que existe entre los espines de la intercara que forman un ferromagnético y un antiferromagnético.²⁸ Como se puede ver en la representación ideal diseñada por Nogués y Schuller (figura 3), la interacción se produce por el torque ejercido por los espines del material antiferromagnético sobre los espines de la intercara del ferromagnético cuando el sistema se enfría con campo aplicado a través de la temperatura de Néel del antiferromagnético.

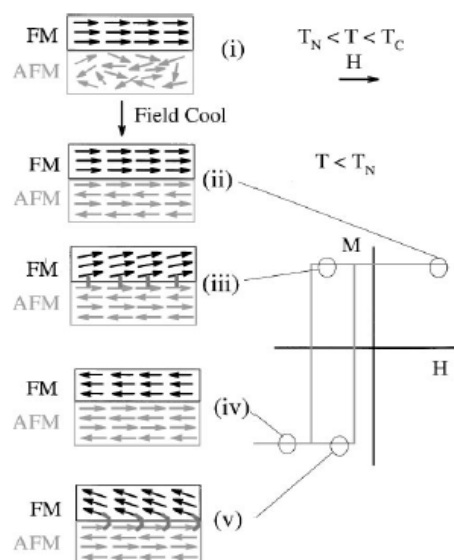


Figura 1.2.3. Modelo esquemático de representación del mecanismo de exchange bias (review de Nogués y Schuller).

El hecho de que las láminas preparadas a $T_S=200$ K posean *exchange bias* a bajas temperaturas indica que un material antiferromagnético, que como se verá más adelante, se trata del óxido de hierro (aunque también se ha observado este efecto considerando materiales magnéticamente congelados, como de tipo vidrio de espín²⁹) ejerce una fuerza de “sujeción” efectiva sobre los espines del material ferromagnético que forman parte de la intercara. Este efecto de *exchange bias* no se observa en las láminas preparadas a mayor temperatura, indicando que ese posible efecto de anclaje no es suficientemente efectivo, debido probablemente a una menor presencia de la fase óxido y, por tanto, a un diferente proceso de oxidación dependiendo de la temperatura de preparación.

Más específicamente, se observa una disminución de la magnetización a medida que se reduce T_S (ver figura 4), presentando un

mínimo para la muestra crecida a $T_S=200$ K. Los valores de magnetización en magnetones de Bohr por átomo han sido obtenidos a partir de los datos de magnetometría y del número estimado de átomos de hierro a partir del análisis mediante espectroscopías de haces de iones, que serán expuestas con mayor detalle en secciones siguientes. Dichos valores de la magnetización evolucionan desde $\sim 2\mu_B$ por átomo (próximo al valor del bulk, $\sim 2.2\mu_B/\text{át}$) para la lámina preparada a temperatura ambiente, hasta $\sim 1.08\mu_B$ por átomo en la muestra crecida a $T_S=200$ K. Se puede deducir que esta reducción es probablemente debida al aumento de presencia de hierro oxidado, en detrimento de la fase metálica. Este incremento de la fase óxido puede ser explicado como debido al aumento del número de átomos de hierro situados en la superficie (situados en fronteras de grano, por ejemplo). También pueden considerarse efectos propios de superficie, como *spin canting* debido a efectos de tamaño finito.^{30,31,32}

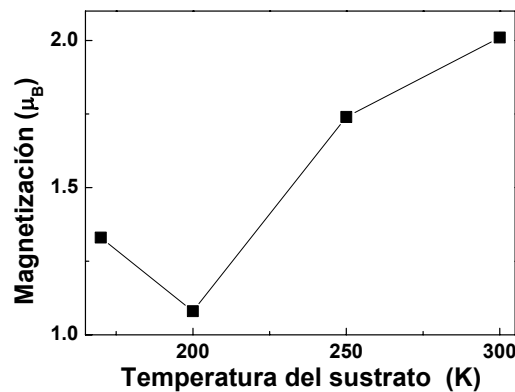


Figura 1.2.4. Magnetización de saturación a $T=10$ K de las muestras de hierro oxidadas.

Las muestras preparadas a más altas temperaturas, así como la muestra crecida a 170 K, poseen un comportamiento de lámina policristalina, con pocas diferencias en los valores de magnetización de

saturación con la temperatura (ver ciclos de la figura 2), y variaciones no drásticas en sus coercitividades, de forma similar a los parámetros obtenidos en las muestras sin oxidar que nos sirven de referencia (ver figura 5).

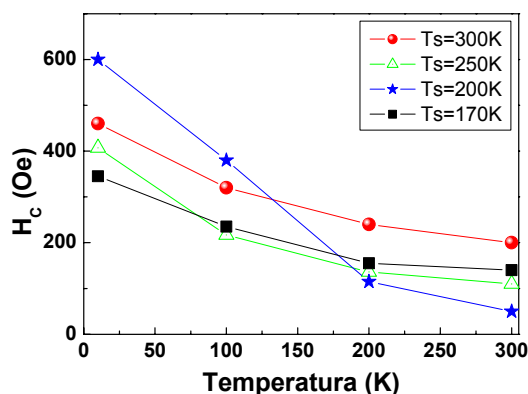


Figura 1.2.5. Evolución con la temperatura de la coercitividad de láminas de hierro parcialmente oxidadas, crecidas a diferentes temperaturas de sustrato.

Sin embargo, las muestras preparadas a $T_s = 200\text{ K}$ presentan resultados más fascinantes. Aparte de la presencia de *exchange bias* a bajas temperaturas (este desplazamiento del ciclo desaparece a temperaturas mayores de 20 K, pareciendo indicar el punto de delimitación de la fase óxido “congelada”) y de su reducido valor de magnetización respecto de las demás láminas, la coercitividad presenta cambios mucho más importantes con la temperatura. La evolución del campo coercitivo, H_c , con la temperatura posee un comportamiento similar al de un sistema de partículas no-interactuantes (o débilmente interactuantes) con sus ejes fáciles alineados al azar. Esto se observa en la figura 6: la coercitividad sigue una evolución de acuerdo con la reportada por Pfeiffer y Schüppel³³, que proponen una dependencia con la temperatura $H_c \sim T^{0.77}$ para partículas con ejes de anisotropía ordenados al azar, similar a la propuesta clásica de Bean

y Livingstone³⁴ para partículas con ejes fáciles alineados ($H_C \sim T^{0.5}$). Para concluir, es necesario hacer notar que la evolución de la coercitividad no se ve visiblemente alterada por la existencia de la anisotropía de canje a bajas temperaturas.

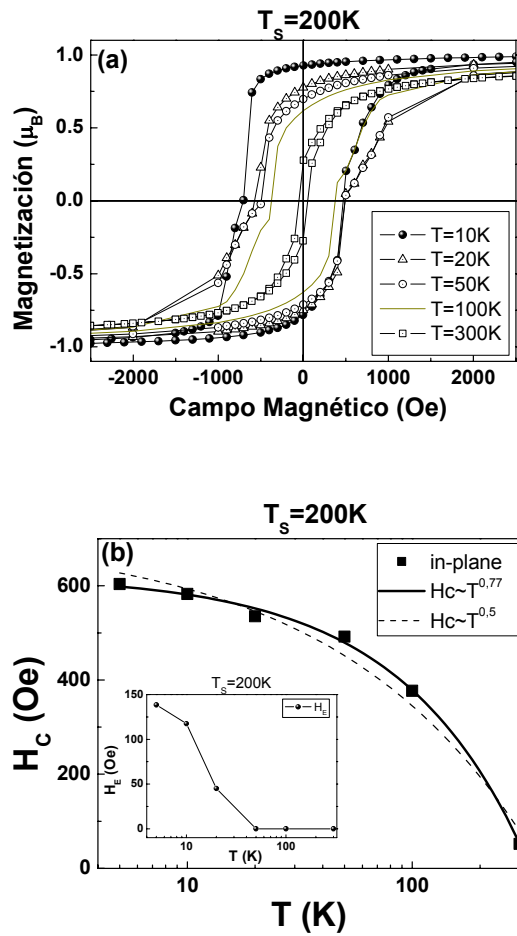


Figura 1.2.6. (a) Ciclos de magnetización a diferentes temperaturas de la muestra preparada a $T_s=200\text{ K}$; (b) Evolución del campo coercitivo con la temperatura de dicha muestra; Inset: Valores del desplazamiento de canje de la misma muestra con la temperatura.

Por último, se comparan dos ciclos de magnetización obtenidos a $T=10\text{ K}$ en una muestra preparada a $T_s=200\text{ K}$ (figura 7). Uno de los ciclos

ha sido obtenido aplicando campo durante el enfriamiento (*field cooled*, FC). El otro ha sido obtenido después de bajar la temperatura sin aplicar campo alguno (*zero field cooled*, ZFC). Primero hay que advertir la ausencia de exchange bias en el ciclo ZFC, ya que la anisotropía de canje solamente puede aparecer cuando se alinean los espines del óxido antiferromagnético bajando la temperatura de la muestra a través de su temperatura de Néel. Además, el ciclo FC presenta un incremento de la remanencia importante, debido a la estabilización magnetotérmica proporcionada por la anisotropía de canje.¹⁹ El ciclo FC tiene una remanencia de $0.92\mu_B$ (o $\approx 0.94M_S$), mientras que la remanencia del ciclo ZFC es mucho menor ($0.41\mu_B$ o $\approx 0.43M_S$). La isoterma ZFC, pues, presenta un valor de remanencia de aproximadamente la mitad del valor de saturación, en concordancia con el modelo de Stoner-Wohlfarth de partículas independientes alineadas al azar.³⁵

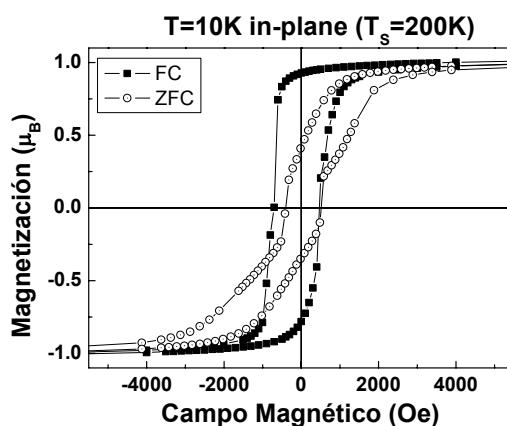


Figura 1.2.7. Ciclos a $T=10$ K con campo (FC) y sin campo (ZFC) aplicado durante la reducción de temperatura hasta el valor de medida.

Teniendo en cuenta el análisis de los resultados a partir de los ciclos de magnetización, se puede deducir que el cambio de temperatura del

sustrato durante el crecimiento de las láminas delgadas de hierro induce un cambio importante en las propiedades magnéticas de dichas láminas. Este cambio es debido con toda seguridad a las modificaciones en las propiedades microestructurales ligadas al cambio de temperatura de preparación. Se encuentra que, mientras las láminas preparadas a más alta temperatura (y la de $T_S=170$ K) tienen un comportamiento típico de sistema muy interactuante (magnéticamente percolado), las láminas preparadas a $T_S=200$ K presentan un comportamiento de partículas independientes con alineación de ejes fáciles al azar. Además, la presencia de *exchange bias* en dichas muestras a bajas temperaturas induce a pensar que la oxidación ha sido mayor y que en dicha muestra el efecto de “sujeción” de los espines del ferromagnético a causa del alineamiento antiferromagnético resulta más efectiva. Podría tratarse pues de un primer indicio de la existencia de un sistema granular con estructura *core-shell* (hierro FM-óxido AFM) para las láminas preparadas a $T_S=200$ K.

1.2.2 Curvas magnetotérmicas

Las curvas relativas a enfriamiento sin y con campo aplicado (*zero field cooling – field cooling, ZFC-FC*) fueron obtenidas con diferentes campos de medida, variando entre 50 y 5000 Oe. El rango de temperaturas seleccionado fue de 5 a 350 K, y la rampa de 3 K/min, asegurando así ser suficientemente lentas para que los tiempos de relajación sean menores que el tiempo entre dos medidas sucesivas (~60 s). Las curvas de termoremanencia fueron realizadas para la muestra preparada a $T_S=200$ K, a campos bajos (500 y 700 Oe) y a campos altos saturantes (25 kOe), con una rampa de temperatura de 2 K/min.

Las medidas *zero field cooling* – *field cooling* (ZFC-FC) sobre las láminas preparadas a $T_S=250$ K y a $T_S=200$ K se representan en la figura 8 como ejemplo. Como se puede observar a simple vista, las muestras tienen un carácter ferromagnético, por encima de la temperatura ambiente. Los valores de la magnetización en las curvas FC muestran una dependencia muy débil de la temperatura, como corresponde a lo observado en sistemas de partículas magnéticamente percoladas.^{29,36,37,38} Aún más, la muestra preparada a $T_S=250$ K (Fig. 8a) presenta un ligero y monótono incremento de la magnetización cuando la temperatura aumenta, para $H < 5$ kOe. También, la evolución de la curva ZFC es similar (casi paralela, excepto a muy bajas temperaturas) a la de la curva FC. Esta evolución es característica de láminas delgadas formadas por granos fuertemente interactuantes.^{39,40,41} Este sistema presenta similitudes con su análoga lámina no oxidada intencionadamente (ver Fig. 8c), con un ligero aumento de la separación (irreversibilidad) entre las curvas ZFC y FC debido a una mayor oxidación.

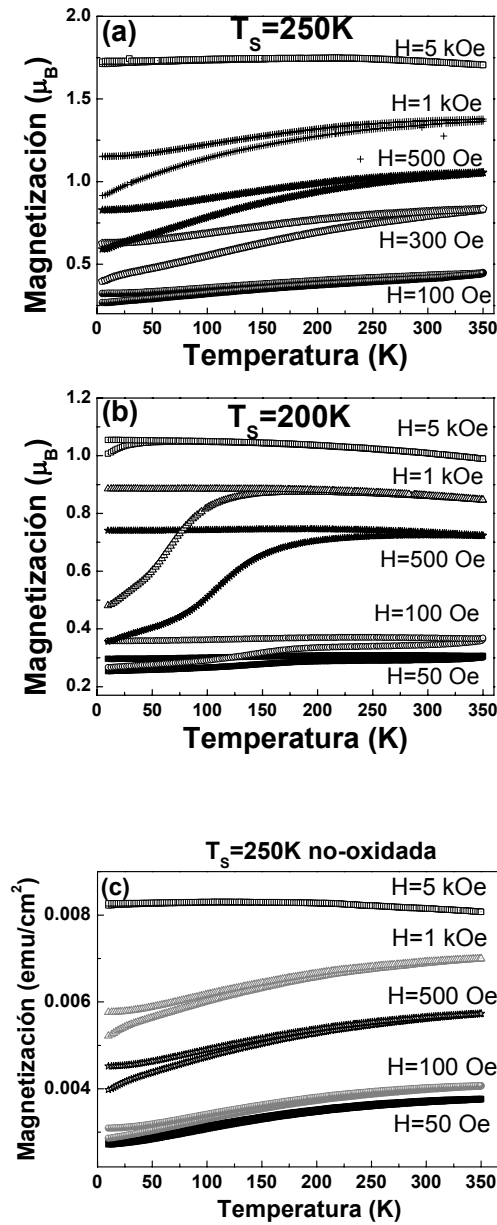


Fig. 1.2.8. ZFC-FC de las láminas de hierro: (a) a $T_s = 250$ K y oxidada controladamente; (b) a $T_s = 200$ K y oxidada controladamente; y (c) a $T_s = 250$ K y no oxidada.

Sin embargo, por otra parte, las muestras preparadas a $T_S=200$ K (ver Fig. 8b) presentan ciertas anomalías respecto a un sistema de lámina delgada magnética continua. La curva ZFC muestra una muy importante dependencia con la temperatura para campos aplicados menores de 5 kOe. Este incremento abrupto de la magnetización con el aumento de la temperatura recuerda al comportamiento típico de un sistema de partículas con una distribución amplia de tamaños de partícula.^{39,42} Esta distribución, que es dependiente del campo, puede asociarse con la dispersión de temperaturas de bloqueo de los granos que componen la lámina. Aún así, se deben considerar las posibles interacciones dipolares entre las partículas, que pueden provocar importantes desviaciones en el análisis estructural y que pueden ser responsables del carácter ferromagnético del sistema a altas temperaturas. En cualquier caso, estas muestras siguen el comportamiento de bloqueo de espines de un sistema de partículas. Por tanto, en primera instancia se puede deducir que la lámina preparada a $T_S=200$ K consiste en un sistema de partículas débilmente interactuantes, mostrando un comportamiento magnético granular, de acuerdo con el comportamiento de sistema de partículas observado en los ciclos de magnetización a 10 K.

El estudio pormenorizado de la evolución magnética de las muestras ha podido ser realizado mediante un análisis de las derivadas de la diferencia entre ambas curvas de magnetización, $[-d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT]$, y de la magnetización ZFC $[d(M_{ZFC})/dT]$ (ver figura 9). Estas curvas han demostrado ser una herramienta válida para proporcionar con fiabilidad información cualitativa sobre la distribución de temperaturas de bloqueo en un sistema de partículas real.^{43,44,45} Para la muestra preparada a $T_S=200$ K, dichas curvas revelan resultados muy atractivos. Aparecen dos máximos en estas curvas. El primer máximo (con centro en T_1) permanece constante

alrededor de 23 K, sin verse muy influido por la magnitud del campo magnético. El segundo (con centro en T_2) se traslada a menores temperaturas y se vuelve más estrecho a medida que el campo aplicado aumenta. Esto contrasta con el comportamiento monótono de las muestras fabricadas a $T_S=250$ K, aunque, sin embargo, se observa un pequeño pico análogo a T_1 en las curvas derivadas fijo en aproximadamente 16 K.

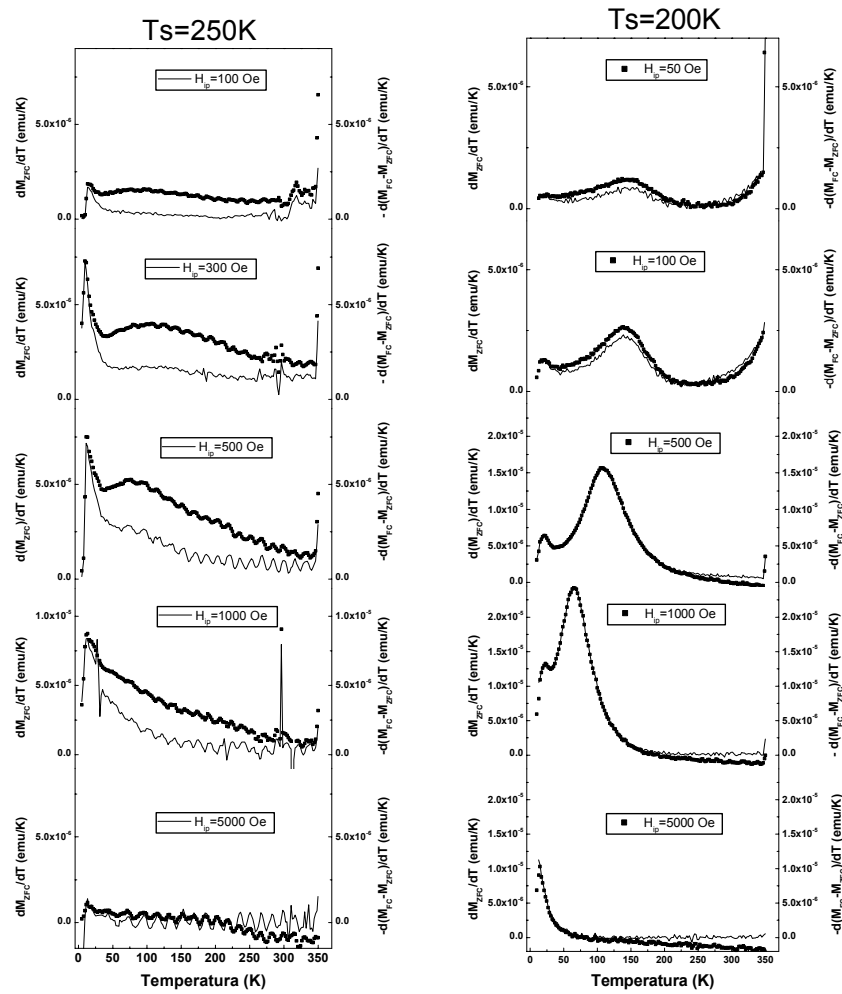


Figura 1.2.9. Derivadas de las curvas *zero field cooling*, $d(M_{ZFC})/dT$ (puntos), para las muestras preparadas a $T_S=250$ K and $T_S=200$ K. Las curvas $[-d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT]$ (líneas) se representan para comparación.

El pico T_1 permanece fijo y parece marcar el punto crucial de un proceso de “descongelación” de espines (independiente del campo aplicado, al menos en el rango de análisis) de una fase determinada del sistema. El hecho de que justo por encima de esta misma temperatura se produzca la desaparición del *exchange bias*, según el análisis de los ciclos de magnetización, induce a pensar que ese proceso de descongelamiento puede pertenecer a la polarización de la fase oxidada, llegando a contribuir en poca medida, pero visiblemente, a la magnetización una vez sobrepasada dicha temperatura.

El pico T_2 puede explicarse como asociado a una distribución de barreras de energía correspondientes a una distribución de temperaturas de bloqueo dependiente del campo aplicado. El máximo de dicho pico representa la mayor variación de la curva de magnetización ZFC, representando un promedio de la distribución de temperaturas de bloqueo.

Para un sistema de partículas, la magnetización ZFC representaría la contribución de la fracción de partículas superparamagnéticas (que poseen magnetización reversible) cuyos momentos pueden rotar mediante activación térmica hacia la dirección del campo aplicado. El incremento inicial de la curva ZFC refleja por tanto las contribuciones de las partículas, cada vez de mayor tamaño, que se desbloquean a medida que se incrementa la temperatura. Por esta razón, las derivadas de la curva ZFC pueden aportar buena información cualitativa de la superación de las barreras de energía presentes en el sistema. Las medidas a campos pequeños sondan la respuesta colectiva en los clusters con una débil orientación entre sus momentos.

A partir del punto de convergencia entre las ramas ZFC y FC se extraen los valores de la temperatura de irreversibilidad, T_{irr} , que, teniendo en cuenta la definición de distribución de temperaturas de bloqueo de los granos, se podría definir como la máxima temperatura de bloqueo. Experimentalmente, este punto de convergencia puede definirse como la temperatura donde la diferencia entre los datos de FC y ZFC es menor del 2%, esto es:

$$\Delta M(T_{irr}) = \frac{M_{FC} - M_{ZFC}}{M_{FC}} \leq 0.02 \quad [1.1]$$

La temperatura de irreversibilidad está pues directamente relacionada con la temperatura de bloqueo. Se puede realizar la analogía de tratar T_{irr} como una temperatura máxima (T_G , de *glass temperature*, o T^{max})⁴⁶ estudiada en sistemas de partículas pequeñas, y definida como la cúspide de la curva de magnetización ZFC. Sin embargo, las láminas estudiadas no presentan un máximo claro en la rama ZFC, debido a que el sistema permanece ferromagnético por encima de la distribución de barreras de energía (como se ha dicho anteriormente, quizá provocado por las interacciones entre las partículas y por las interacciones entre las partículas metálicas y la fase óxido).^{47,48} En la figura 10 se muestra la dependencia de las temperaturas características T_1 , T_2 y T_{irr} con el campo aplicado. Como era de esperar, parece existir una correlación entre la temperatura de irreversibilidad y la temperatura T_2 , considerada como la temperatura de bloqueo promedio. Para una distribución de tamaños de partícula existe una desviación del máximo de la magnetización ZFC a una temperatura $T^{max} = \beta < T_B >$, donde β es del orden de ~ 2 .^{46,49} Por tanto, se puede considerar el valor T_{irr} como un análogo de la T_{max} de un sistema de partículas, resultando una relación entre T_{irr} y T_2 de ~ 2.2 .

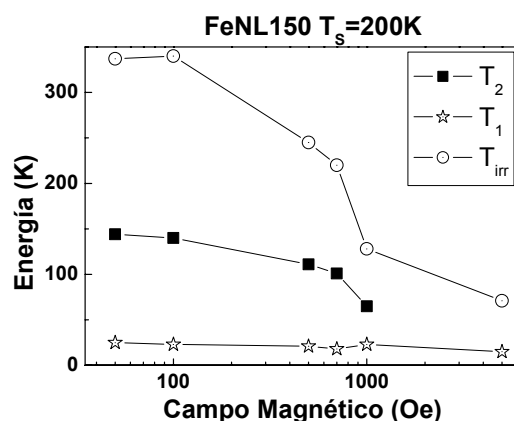


Figura 1.2.10. Evolución de las barreras de energía T_1 , T_2 y T_{irr} en función de la temperatura, para la muestra granular (crecida a $T_S=200$ K).

Además, se observa que a campos muy bajos ($H \leq 100$ Oe) la irreversibilidad crece ligeramente con el incremento de campo aplicado. Este efecto ha sido observado en sistemas de partículas orientadas al azar, en los cuales el campo reduce las barreras de energía de las partículas de forma distinta, según la orientación de sus ejes fáciles, mostrando además un ensanchamiento de la distribución de energías.⁵⁰ Este efecto puede observarse comparando los picos de las derivadas de la magnetización a $H=50$ Oe y a $H=100$ Oe.

Una barrera de energía se puede vencer bien mediante la aplicación de energía magnética, bien mediante la aplicación de energía térmica. En general, y como se deduce del resultado anterior para T_2 , el efecto de incrementar el campo aplicado es el de reducir la barrera de energía por rotación de espín, es decir, disminuir la temperatura de bloqueo. Para Zhang y col.³⁸ la temperatura de irreversibilidad en láminas delgadas formadas por partículas de níquel sigue una dependencia exponencial a campos bajos.

Néel, que fue el primero en asociar una dependencia respecto al campo de las barreras de energía, estableció que , para un sistema de partículas uniaxiales con los ejes fáciles alineados en la dirección del campo, la evolución de las barreras para vencer la anisotropía cumplía:

$$\Delta E = k_B T_B(H) = KV \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2 \quad [1.2]$$

donde K es la constante de anisotropía del material, V es el volumen de la partícula, y H_K es el campo de anisotropía. A partir de la teoría de Néel, que fue el primero en asociar una dependencia $\sim H^2$ de las barreras de energía, Wohlfarth⁵¹ expresó la dependencia de la temperatura de bloqueo para sistemas de tipo “vidrio de espín” como:

$$T_B(H) = T_{B0} \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2 \quad [1.3]$$

asumiendo un comportamiento análogo para sistemas de partículas, mediante el modelo de agregados de espines (*spin clustering*).⁵² En sistemas de partículas^{12,44} se ha encontrado una dependencia del estilo de la ley de Almeida-Thouless^{53,54}, $T_B \sim H^{2/3}$, aplicada generalmente a sistemas tipo vidrio de espín. Para Wenger y Mydosh⁵⁵ esta dependencia es $T_B \sim H^2$ para campos pequeños y $T_B \sim H^{2/3}$ para campos grandes. También se ha encontrado una expresión general para un conjunto de partículas monodominio, siguiendo la evolución $T_B \sim H^{3/2}$.^{43,56,57} Finalmente, una expresión analoga para medidas AC ha sido obtenida por Söffge y Schmidbauer⁵⁸:

$$T_m(H) = T_0 \left[1 - \left(\frac{H}{H_K}\right)^2\right] \quad [1.4]$$

donde T_m es el máximo en la representación de la parte real de la susceptibilidad inicial con la temperatura. En la lámina preparada a $T_s=200$ K, el ajuste más idóneo concuerda con la consideración de un sistema de

partículas con una evolución del promedio de las temperaturas bloqueo para campos no altos ($H \leq 1\text{kOe}$) sigue la ley de $T_B \sim H^{3/2}$ (como se ve en la figura 11):

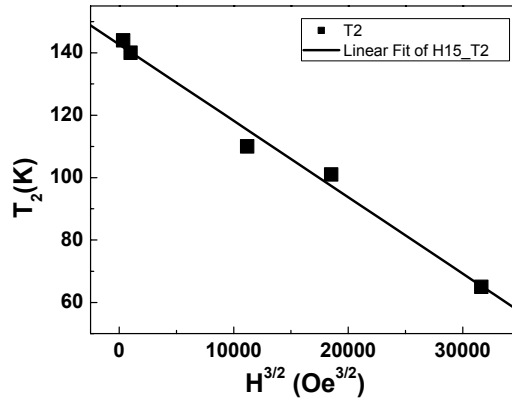


Figura 1.2.11: evolución del pico T_2 con el campo aplicado.

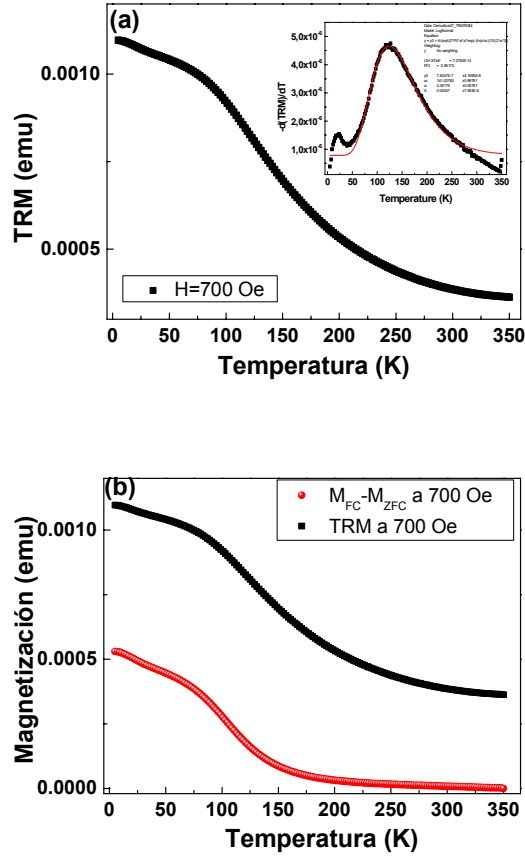
Utilizando la expresión:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \left[1 - \frac{H}{H_k} \right]^{3/2} \quad [1.5]$$

se puede realizar una estimación de las dimensiones de los granos. Tomando como constante de anisotropía la del hierro bulk ($K=4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) el tamaño magnético obtenido es $D \approx 12 \text{ nm}$.

Las medidas de magnetización de remanencia vs temperatura (TRM, del inglés *thermoremanence magnetization*) han sido realizadas para completar el estudio de la muestra que presenta un comportamiento magnético granular, esto es, la crecida a $T_S=200 \text{ K}$. Las curvas TRM a campos pequeños ($H=700 \text{ Oe}$) se representan en la figura 12. Las medidas TRM también dan información sobre las barreras de energía de un sistema

magnético, aunque a campos pequeños se vislumbran contribuciones provenientes de las interacciones entre partículas que desaparecen a campos grandes.⁴⁴



1.2.12. (a) Curva TRM a $H=700$ Oe de la muestra granular preparada a $T_S=200$ K; la derivada de dicha curva y su ajuste mediante función log-normal aparece en el inset; (b) Comparación entre la curva TRM y la diferencia entre magnetizaciones ($M_{FC} - M_{ZFC}$).

La magnetización TRM a campos bajos representa la contribución irreversible de las partículas bloqueadas en la dirección del campo. Se puede representar mediante la siguiente expresión:

$$M_{TRM}(T) \propto \frac{M_s^2}{3k_B} \int_{V_b}^{\infty} f(V) V^2 / T_B dV \quad [1.6]$$

La derivada respecto a la temperatura da:

$$\frac{\partial M_{TRM}}{\partial T} = -\frac{M_s^2 k_B H}{3K^2} \frac{\ln^2 t_m / \tau_0}{(1 - H / H_k)^\alpha} V_b(T,0) f(V_b(T,0)) \quad [1.7]$$

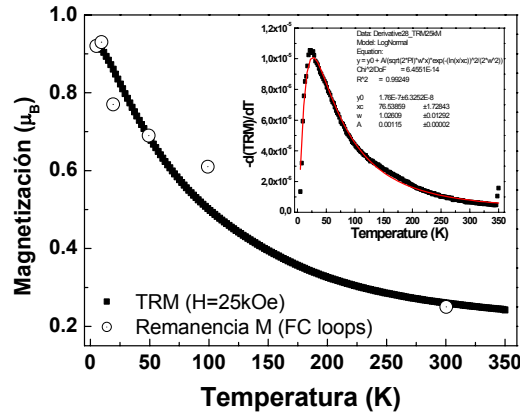
Esta curva TRM (ilustrada en la Fig. 12a para un campo de $H=700$ Oe) presenta una evolución con la temperatura similar a la de las curvas ($M_{FC}-M_{ZFC}$) (ver Figura 12b). Por tanto, las derivadas de las TRM respecto de la temperatura a campos pequeños poseen también un comportamiento similar a las derivadas $[-d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT]$ y $[d(M_{ZFC})/dT]$.⁵⁰ En el inset de la figura 12a se representa la derivada de la curva TRM a 700 Oe, donde se muestra que dicha derivada puede ser ajustada mediante una distribución log-normal:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_d d} \exp\left(-\frac{\ln^2 \frac{d}{d_0}}{2\sigma_d^2}\right) \quad [1.8]$$

El ajuste da una temperatura media de bloqueo de $\langle T_B \rangle = 140$ K (ligeramente por encima de la proporcionada por la curva ZFC, y una desviación estándar de $\sigma=0.36$. La función log-normal es muy utilizada en el ajuste de distribución de tamaños de partículas, con lo que podemos relacionar esa distribución de barreras de energía con las dimensiones de partícula, ya que $T_B \sim KV$.

En la figura 13 se representa la medida TRM a un campo saturante ($H=25$ kOe). La TRM realizada después de enfriar la muestra en presencia de campos altos difiere de las medidas a campos bajos en que comienza

desde un estado en que todos los momentos están prácticamente alineados a lo largo de la dirección del campo aplicado.



1.2.13. TRM a campo saturante (H=25 K) de la muestra granular, y comparación con los valores de remanencia obtenidos de los ciclos de magnetización FC a distintas T; inset: derivada de dicha curva TRM.

Si se observa la figura 13, veremos que la muestra exhibe un decaimiento pronunciado a partir de una cierta temperatura, pero con una menor pendiente a muy bajas temperaturas ($T < 11$ K). Esta evolución está en consonancia con el comportamiento observado en sistemas de partículas débilmente interactuantes que desarrollan una independencia de la temperatura a bajas T en forma de meseta (plateau) y una posterior caída abrupta a mayores temperaturas.⁵⁹

Por definición, la curva TRM a campos saturantes para un sistema de partículas viene dada por la expresión:

$$TRM(T) \propto 0.5M_S \int_{T/\langle T_B \rangle}^{\infty} f(T_R) dT_R \quad [1.9]$$

donde $T_R = T_B / \langle T_B \rangle$ es la temperatura de bloqueo reducida, $f(T_R)$ es la

distribución de temperaturas de bloqueo y $\langle T_B \rangle$ es la temperatura de bloqueo promedio. Luego, según su expresión la derivada de la curva de remanencia (inset de la Fig.13) da una medida de la distribución de las temperaturas de bloqueo $f(T_B)$. Como la temperatura de bloqueo está directamente relacionado con el tamaño de las partículas, la dispersión de temperaturas de bloqueo informará de la distribución de tamaños de grano. Sin embargo, en el caso de la lámina con comportamiento granular preparada a $T_S=200K$, la curva no comienza a bajas temperaturas en los valores estimados de $M_R \approx 0.5M_S$ que se supone para un sistema de partículas al azar,⁴⁴ sino que se obtiene unos valores de remanencia mucho mayores ($M_R \approx 0.9M_S$). Esto puede ser explicado por la estabilización térmica que proporciona el recubrimiento de óxido que poseen los granos, y del que se han observado efectos de aumento de la remanencia en los ciclos de magnetización del apartado anterior, sin descartar algún efecto de interacción débil entre las partículas y el óxido que las rodea.

El ajuste a una función log-normal proporciona una temperatura media de bloqueo de $\langle T_B \rangle = 76 K$ con una desviación estándar de $\sigma=1.03$. La diferencia entre las dos distribuciones obtenidas en ambas TRM (a campos pequeños y a campos grandes) es que las medidas a campos pequeños sienten la influencia de las interacciones entre las partículas, mientras que las realizadas a campos grandes muestran el comportamiento independiente de las partículas.^{43,44} El aumento de la temperatura de bloqueo promedio a campos pequeños se puede explicar entonces por el incremento de la altura de las barreras de energía (por rotación de los momentos de espín) debido a interacciones entre las partículas.

Si el tamaño promedio de la distribución de partículas se obtuviera a partir de la temperatura de bloqueo promedio estimado por la curva de caída de la remanencia ($\langle T_B \rangle = 76$ K), se obtendría un tamaño de grano de aproximadamente 10 nm. Esta estimación no sería del todo correcta, teniendo en cuenta que las remanencias obtenidas para esta muestra son más altas que el valor típico de $0.5M_S$. Además, puede ocurrir que la constante de anisotropía seleccionada (la del hierro metálico, 4.8×10^5 erg/cm³) no sea el valor correcto para estas muestras (de hecho, por efectos de anclaje de espín debido al *exchange bias* a bajas T ni siquiera se espera que sea constante).

Por último, se han realizado medidas de la magnetización respecto al tiempo, para un campo aplicado constante. Dichos experimentos sirven para analizar procesos de relajación de espines. Los procesos de relajación llevan a fenómenos de viscosidad magnética, donde la magnetización continúa cambiando incluso cuando el campo aplicado es constante. La figura 14 muestra un ejemplo de dicho comportamiento, con medidas de magnetización con un campo constante aplicado de $H = 700$ Oe y a temperaturas de 5 y 50 K, es decir, menor y mayor que T_1 , respectivamente. La menor relajación observada a 5 K respecto de la medida a 50 K confirma la definición de estado de espines “congelados” a $T < T_1$.

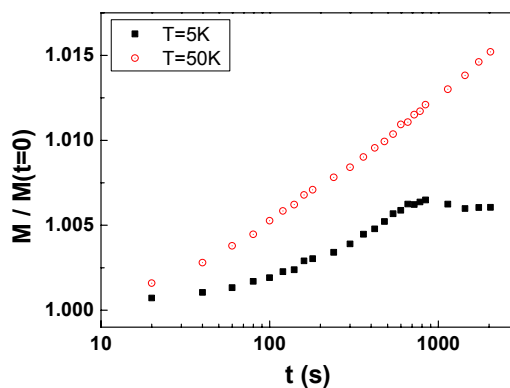


Fig. 1.2.14. Magnetización ZFC en función del tiempo (con un campo constante de $H=700$ Oe) para la muestra preparada a $T_S=200$ K.

1.3 Caracterización estructural.

1.3.1 Técnicas de rayos X (XRD y EXAFS). Introducción.

Con el fin de investigar las características estructurales de las láminas se han utilizado dos técnicas de rayos X complementarias: difracción de rayos X (XRD) y absorción de rayos X (EXAFS, del inglés *extended x-ray absorption fine structure*).

La difracción de rayos X (XRD) es la técnica más empleada para la determinación de los tamaños de grano. Se basa en el cálculo de la longitud de coherencia de los planos de Bragg (una estimación válida del tamaño promedio de los granos cristalográficos). Es sabido que, para láminas policristalinas, el cálculo de las dimensiones de grano es análogo al de las muestras en polvo. Como recordatorio, se puede resumir que en la configuración especular estándar Bragg-Brentano (también llamada

configuración $\theta-2\theta$), los ángulos incidente y de detección varían simultáneamente. Cuando el momento transferido entre el haz incidente y el difractado coincide con un vector de la red recíproca (que es perpendicular a una familia de planos de la red), aparece un pico de difracción. Entonces la longitud de coherencia de los planos de Bragg es la estimación de las dimensiones de grano en la dirección paralela al momento transferido entre el haz incidente y el difractado, por lo que en la configuración especular la dimensión promedio estimada de los granos correspondería a la perpendicular a la lámina (el momento transferido en la configuración especular es perpendicular al plano de la lámina). Esta longitud de coherencia se calcula experimentalmente mediante la clásica fórmula de Scherrer:

$$\langle L_c \rangle = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta) \times \cos \theta} \quad [1.10]$$

donde $B(2\theta)$ es la anchura a mitad de altura del pico de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X (en este caso, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, que corresponde a la emisión K_α del cobre) y θ es la mitad del ángulo de posición del pico de difracción (mitad del ángulo de Bragg, 2θ).

Otra técnica alternativa utilizada para estimar el tamaño de partículas está basada en la espectroscopía EXAFS. Dicha técnica se basa en el comportamiento oscilatorio del coeficiente de absorción a partir de una determinada energía por encima del borde de absorción de un nivel atómico interno.^{60,61} Suponiendo que toda la energía del fotón absorbido se dedica a excitar un único electrón de las capas internas de un átomo, la energía cinética del electrón excitado viene dada por la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace del electrón en el átomo. Para una energía

superior a 80 eV, el electrón adquiere una energía grande comparada con la energía de interacción de los átomos que le rodean (~ 3 eV). Así pues, la interacción con los átomos vecinos puede ser tratada como una perturbación sobre un átomo aislado, y el electrón puede ser representado como una onda saliente. Los átomos vecinos dispersarán esa onda saliente, de tal forma que el estado final consistirá en la superposición de la onda saliente y las dispersadas. Las ondas retrodispersadas se añadirán o restarán amplitud a la onda saliente dependiendo de sus fases relativas. Con la variación de la energía del fotoelectrón varía su longitud de onda (ya que $E_{\text{kin}} = p^2/2m = (h/\lambda)^2/2m$), modificando su fase relativa. Los máximos corresponderán a la longitud de onda retrodispersada en fase con la onda saliente, mientras que los valles aparecen cuando ambas están desfasadas.

La variación de la fase con la longitud de onda del fotoelectrón depende de la distancia entre el átomo central y el retrodispersor. La variación de la fuerza retrodispersora dependerá del tipo de átomo retrodispersor. Luego la señal EXAFS contiene información del entorno del átomo central. Por consiguiente, mediante EXAFS, además de poder conocer la estructura cristalina de nuestras láminas, se puede averiguar el tamaño de grano de dichas láminas. Para ello, se utiliza el número de coordinación promedio y, aprovechando el hecho de que los átomos en la superficie de los granos poseen un menor número de vecinos y que eso provocará una reducción del número de coordinación promedio, se puede calcular su tamaño promedio mediante la elaboración de un modelo geométrico adecuado. La mayoría de los modelos aplicados con este propósito han considerado granos o partículas esféricos^{62,63} o, como mucho, hemisféricos⁶⁴. En el presente trabajo se propone un modelo que permite estimar el tamaño de grano cuando se trata de partículas con forma alargada.

Los experimentos para caracterizar la microestructura de las muestras mediante difracción de rayos X (XRD) se ha realizado en los difractómetros disponibles, tanto de polvo y texturas, en el ICMN (D8 Brucker AXS).

Los experimentos de absorción de rayos X fueron llevados a cabo en la línea XAS-13 del anillo DCI del Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE). La energía del haz de electrones era de 1.85 GeV y la corriente promedio de 250 mA. Los datos en el borde K del hierro han sido obtenidos, manteniendo la muestra a una temperatura de 100 K y usando un monocromador formado por dos cristales de Si (111) planos, mediante emisión total de electrones (*total electron yield*, TEY) en una cámara con atmósfera de He.⁶⁵

El análisis de los datos de EXAFS ha sido realizado usando el programa de uso libre VIPER desarrollado por el Prof. K.V. Klementiev.⁶⁶ Las oscilaciones de la señal de EXAFS, $\chi(k)$, han sido obtenidas sustrayendo el fondo mediante una función polinómica cúbica y normalizando respecto al salto en el borde de absorción. En el ajuste, las funciones de amplitud y de fase han sido calculadas mediante el código FEFF, versión 6.01.⁶⁷

La función de distribución pseudo-radial alrededor de los átomos de hierro ha sido calculada mediante la transformada de Fourier de la señal de EXAFS ponderada por el número de onda (es decir, $k \cdot \chi(k)$). Previamente, la señal ha sido filtrada multiplicándola por una ventana de tipo Hanning. Para la estimación del número de coordinación promedio y su estudio

comparativo, la transformada de Fourier inversa del primer pico (correspondiente a la primera esfera de coordinación, es decir, los primeros y segundos vecinos de la red bcc del hierro) se ajustan a la expresión:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{(3N_j \cos^2 \theta_j)}{kR_j^2} e^{(-2k^2 \sigma_j^2)} e^{(-2R_j / \lambda(k))} f_j(k) \times \sin(2kR_j + \Phi_j(k))$$

[1.11]

Se puede llegar a esta expresión a partir de las oscilaciones EXAFS

en las que k se ha definido como: $k = \frac{\sqrt{E_{hv} - E_0}}{2mE}$ (siendo E_{hv} la energía del

fotón y E_0 la energía del nivel K correspondiente). Esta ecuación describe las oscilaciones EXAFS para una distribución gaussiana de N_j átomos a una distancia promedio R_j alrededor del átomo absorbente considerando aproximaciones de dispersión sencilla (*single-scattering*) y de onda plana (*plane-wave approximation*). En sus términos se pueden distinguir contribuciones a la amplitud y a la fase de las oscilaciones. S_0^2 es un factor de pérdidas inelástico, y ha sido calculado mediante el ajuste de un espectro de una lámina de referencia. σ_j^2 es el factor Debye-Waller que da información sobre la desviación en la distancia promedio R_j y que comprende efectos de las vibraciones térmicas de las oscilaciones. $\phi_j(k) = 2\delta(k) + \gamma_j(k)$ es el desplazamiento de la fase, siendo $\delta(k)$ y $\gamma_j(k)$ los desplazamientos de fase de los átomos central y retrodispersor. $f_j(k)$ es la función amplitud de retrodispersión del átomo j -ésimo. λ es el recorrido libre medio del fotoelectrón que viaja del átomo origen (absorbente) al retrodispersador. Por ultimo, θ_j es el ángulo que forman el vector enlace entre átomos absorbente y retrodispersador y el vector polarización del haz incidente y polarizado linealmente.

Los resultados del análisis de EXAFS son los ajustes de los siguientes parámetros: el número de coordinación promedio, N_j ; la distancia de esos átomos vecinos (cuya distribución es gaussiana) centrada en R_j , el factor Debye-Waller σ_j^2 y un término de desviación de la energía del borde, ΔE . Se ha seleccionado un rango de k para el análisis entre 3 y 13 \AA^{-1} que nos permite manejar, según el criterio de Nyquist ($N_p \leq 2 \cdot \Delta k \cdot \Delta R$), hasta $N_p=10$ parámetros independientes.

1.3.2 Técnicas de rayos X (XRD y EXAFS). Resultados y discusión

Una comparación de los tamaños de grano obtenidos mediante difracción y absorción de rayos X deben mostrar acuerdo para partículas esféricas de tamaño nanométrico en los rangos en que ambas técnicas son adecuadas. Sin embargo, el hecho de que en el análisis de EXAFS se requiera de una forma geométrica para describir el grano puede dar lugar a ciertas discrepancias. Los procesos de preparación de láminas delgadas producen con gran asiduidad láminas policristalinas con crecimiento columnar, pudiendo dar lugar a granos no precisamente esféricos, sino más bien con tendencia a formas más alargadas.²⁴ Esto provoca discrepancias en las estimaciones de las dimensiones de grano por parte de ambas técnicas, debido al hecho anteriormente mencionado de que la geometría especular θ - 2θ de los experimentos de difracción estima el tamaño promedio en la dirección perpendicular a la lámina, mientras que el EXAFS utiliza la reducción del número de vecinos.

Para las láminas policristalinas de hierro estudiadas, se ha estimado el tamaño de grano a partir de la longitud de coherencia de los planos (110)

de la red bcc del hierro y utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 1.10). El tamaño estimado en la configuración especular corresponderá a la dirección perpendicular al plano de la lámina. Pero al tratarse de muestras policristalinas, es posible calcular longitudes de coherencia en direcciones distintas de la perpendicular.

La figura 1 muestra las curvas *rocking* (curvas de balanceo) con el ángulo de Bragg fijado en la posición del pico de difracción (110) de la red bcc del hierro ($2\theta=44.6^\circ$) de algunas láminas crecidas a diferentes temperaturas. La intensidad de la difracción mostrada en estas curvas indica claramente que es posible encontrar planos (110)-bcc en direcciones distintas de la perpendicular de la lámina. Además, se puede observar que el grado de textura disminuye con la temperatura de preparación. Esta gran policristalinidad (pobreza de textura) permite realizar experimentos de difracción con el momento transferido fuera de la normal al plano de la muestra, y así calcular longitudes de coherencia en direcciones distintas a la perpendicular.

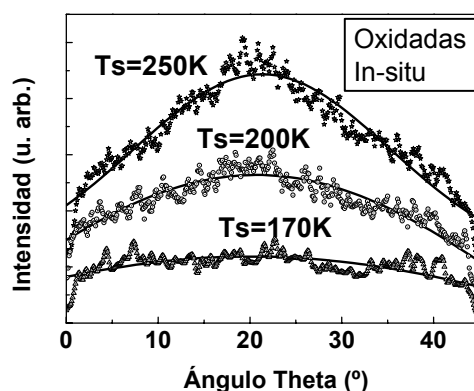


Fig.1.3.1: curvas “rocking” de las laminas crecidas a 1.2 nm/min y oxidadas controladamente

La figura 2a es una representación básica de la configuración experimental utilizada para obtener los tamaños de grano en diversas direcciones. Como se observa en el esquema, la configuración especular estándar implica un ángulo incidente $\omega=\theta$ acoplado con el ángulo de difracción de Bragg 2θ que hace de la longitud de coherencia calculada una medida del tamaño de grano a lo largo de la normal a la lámina. Para geometrías no especulares, de tal forma que se altera el ángulo de incidencia en una cantidad Δ ($\omega=\theta-\Delta$), la dirección del momento transferido se desviará también un ángulo Δ respecto de la normal. Así se puede estimar también las dimensiones de los granos en direcciones fuera de la perpendicular (figura 2b).

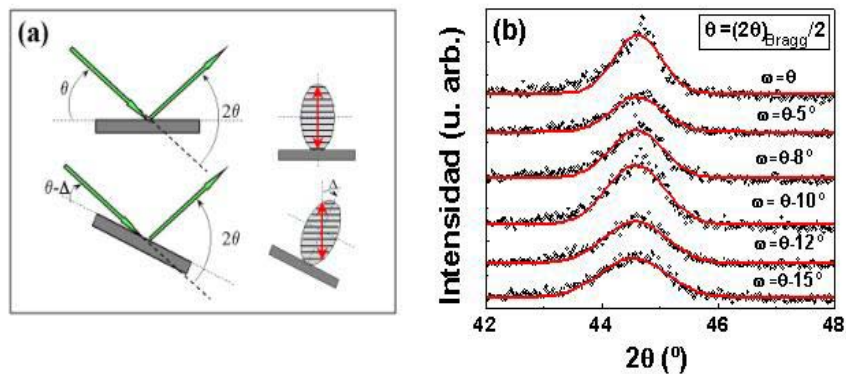


Fig 1.3.2: (a) Configuración experimental para las medidas en XRD; (b) evolución del pico (110) de la red bcc del Fe obtenido a diferentes ángulos de incidencia.

Según se observa en la gráfica de la figura 3, las longitudes de coherencia obtenidas presentan un claro descenso a medida que el ángulo de desviación, Δ , aumenta (el ángulo incidente, pues, disminuye). A partir de

aquí, es posible obtener las dimensiones de los granos en la dirección “*out-of-plane*” (dirección normal a la lámina) y estimar incluso las dimensiones “*in-plane*” (dirección paralela a la lámina), teniendo en cuenta que el crecimiento columnar típicamente observado en láminas delgadas fabricadas por sputtering produce granos más alargados y no esféricos. Para ello, se elabora un modelo geométrico considerando los granos cristalográficos como elipsoides de revolución prolate⁶⁸ (esferoides donde el eje de revolución es el eje mayor de la elipse) como se observa en la figura. Las líneas muestran la variación del diámetro de la elipse, calculada a partir de la función que define la elipse en función de los radios-semiejes:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad [1.12]$$

Los cálculos se obtienen, pues, a partir de la ecuación de la elipse, y los ajustes se hacen variando los ejes largo y corto de la ecuación.

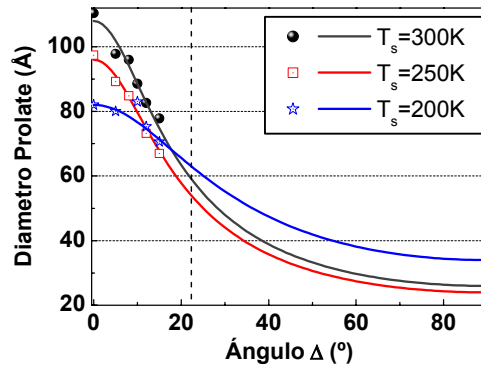


Fig.1.3.3: Datos experimentales obtenidos a partir de la difracción de rayos X a diferentes ángulos de incidencia, y correspondientes ajustes de la evolución del diámetro según la ecuación de la elipse.

Los resultados obtenidos de los tamaños promedio de los granos aparecen en la figura 4. Se ha realizado este estudio tanto para las láminas parcialmente oxidadas como para las no oxidadas. A primera vista se puede ver con claridad que los tamaños “*out-of-plane*” disminuyen a medida que la temperatura del sustrato es más baja (de 9 a 7 nm aproximadamente para las muestras oxidadas, de 11 a 8 nm para las no oxidadas). Existe pues también una ligera reducción de las dimensiones de las muestras oxidadas, debido seguramente a la oxidación del grano. Sin embargo, los tamaños “*in-plane*” permanecen más o menos constantes, independientemente de la temperatura (3-4 nm). Además, se puede concluir que todas las muestras tienen granos de forma más o menos alargada.

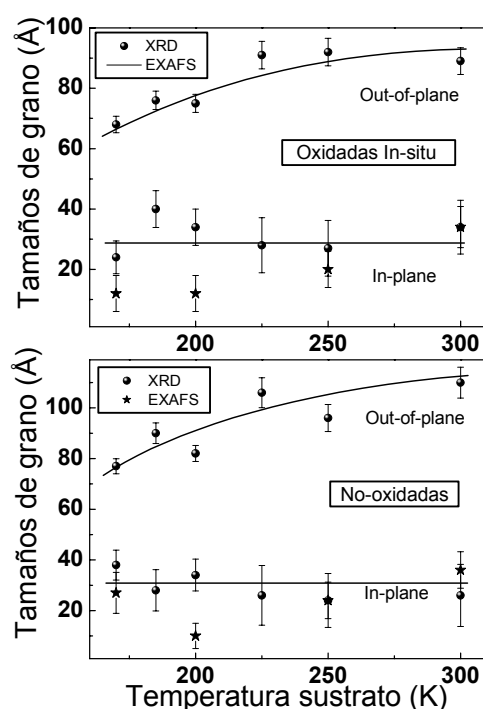


Fig. 1.3.4: Tamaños de grano estimados a partir de los análisis por XRD y EXAFS

La figura 5 muestra la señal EXAFS obtenida después de sustraer el fondo atómico y sus correspondientes transformadas de Fourier (TF). Las TF están relacionadas con las esferas de coordinación de los átomos que absorben la radiación. La evolución de la amplitud de los picos TF da una idea cualitativa de la reducción del número de vecinos debido a efectos de tamaño finito en la frontera de grano. En partículas muy pequeñas, este efecto es muy importante, debido al incremento del número de átomos perteneciente a la superficie. Para estimar cuantitativamente ese número de coordinación promedio, y así elaborar el posterior estudio usamos la transformada de Fourier inversa del primer pico de la función TF, correspondiente a la primera esfera de coordinación, que para el caso de la red bcc del hierro corresponde a los primeros y segundos vecinos⁶⁹ (pues se encuentran a distancias difícilmente distinguibles para las gráficas TF). Esa transformada de Fourier inversa se ajusta con la fórmula experimental de la señal de EXAFS.

A simple vista, observando el pico de la TF correspondiente a la primera esfera de coordinaciones se ve que la amplitud de ese pico disminuye a medida que disminuye la temperatura de preparación. En la tabla I se muestran los resultados del análisis detallado de la primera capa de coordinación. Los resultados muestran una clara reducción del número de coordinación promedio a bajas temperaturas (con un mínimo en la lámina $T_S=200K$). Aún más, las distancias entre átomos permanecen constantes y de acuerdo con el parámetro típico de la red bcc del hierro.

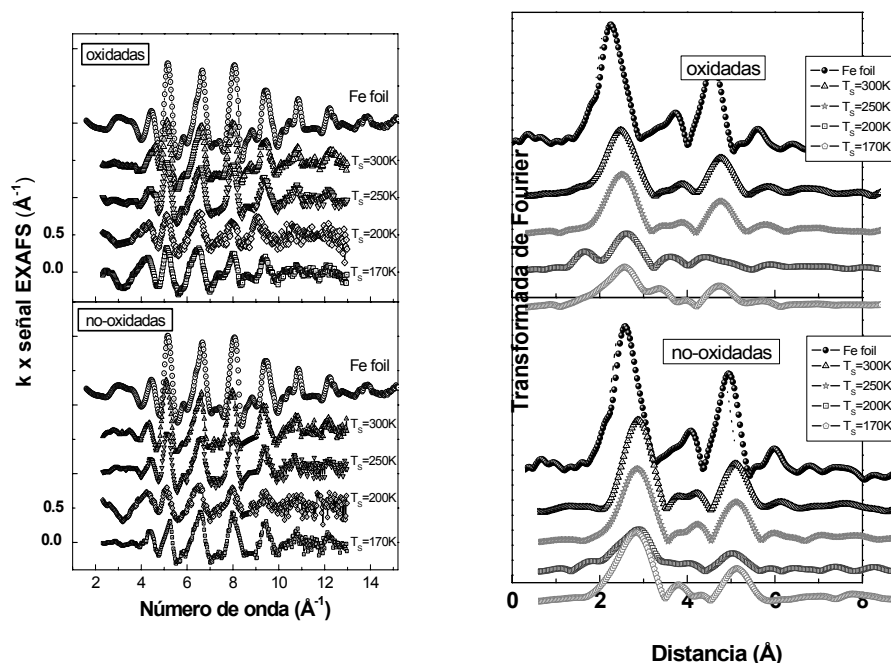


Fig. 1.3.5: señales EXAFS y sus correspondientes transformadas de Fourier de las láminas de Fe

Como se ha mencionado anteriormente, el número de coordinación promedio es una herramienta muy útil para hacer una estimación del tamaño de grano promedio, elaborando un modelo geométrico que tenga en cuenta la pérdida de vecinos de los átomos que componen la superficie. Como los granos que componen nuestras láminas, debido al crecimiento columnar, parecen presentar una forma alargada, se ha desarrollado un modelo para estimar tamaños de grano utilizando como forma geométrica un cilindro⁶⁸. Hemos elegido cilindros, en vez de los elipsoides, porque los cilindros proporcionan un cálculo analítico más sencillo del número de átomos en la superficie y en el interior del grano, y tampoco supone una diferencia apreciable.

Serie	T _s (K)	N _j	R _j (Å)	σ _j (Å ⁻¹)
Fe foil	300	8.0	2.48	0.071
		6.0	2.84	0.071
Oxidadas In-situ	300	6.7	2.49	0.075
		4.1	2.85	0.075
	250	5.7	2.49	0.070
		3.1	2.85	0.070
	200	3.3	2.54	0.070
		2.3	2.89	0.070
	170	4.3	2.50	0.074
		1.7	2.87	0.074
No oxidadas	300	6.6	2.50	0.072
		4.4	2.88	0.072
	250	5.6	2.49	0.072
		3.8	2.86	0.072
	200	3.5	2.51	0.072
		1.5	2.88	0.072
	170	6.2	2.49	0.073
		3.7	2.84	0.073

Tabla I: parámetros obtenidos tras el estudio por EXAFS: N_j es el número de primeros y segundos vecinos; R_j son sus distancias correspondientes y σ_j son los factores Debye-Waller

El modelo se explica de la siguiente manera (ver figura 6): se considera un cilindro de radio R y de altura h, y se define el radio de la primera esfera de coordinación como d (d=2.68 Å, promedio de las distancias a primeros y a segundos vecinos en nuestra red *bcc* del Fe; se usa esta condición ya que ambas distancias son muy próximas para distinguirlas en las TF de las señales de EXAFS). Para este cilindro, se han considerado cuatro regiones, atendiendo a los vecinos que rodean a un átomo perteneciente a cada una de ellas: la parte interna, la superficie lateral, las bases y los bordes. Cada una de estas regiones posee una fracción del número total de vecinos que se encuentran en una red *bcc* (14 vecinos, entre

primeros y segundos vecinos, en una red bcc). La fracción asociada a cada región se representa en la tabla II. Además, a cada zona se le asocia otro término que considera el ángulo θ_j entre la línea que une el átomo que absorbe y el vecino retrodispersor y el vector de polarización de los rayos X incidentes (que presenta polarización lineal contenida en el plano de la lámina). Este efecto de polarización proviene del término $3 \cdot \cos^2 \theta_j$ que aparece en la fórmula asociada a la señal de EXAFS⁶⁹. Los resultados del cálculo de este segundo término aparecen también en la tabla II, para cada una de las zonas del cilindro.

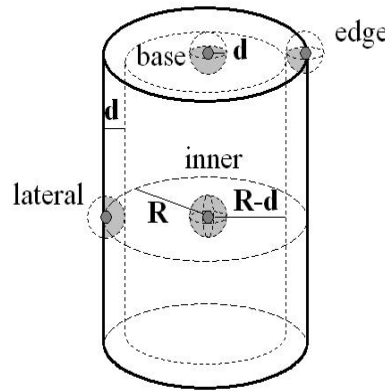


Fig. 1.3.6: Representación geométrica del modelo cilíndrico distinguiendo las cuatro regiones analizadas.

	<u>Fracción Volumétrica</u>	<u>Fracción de Vecinos</u>	<u>Factor de Polarización</u>
Interior	$In = \frac{(R-d)^2(h-2d)}{R^2h}$	$V_{In}=1$	$P_{In}=1$
Lateral	$La = \frac{2(R-d)d(h-2d)}{R^2h}$	$V_{La}=7/14$	$P_{La}=4/7$
Bases	$Ba = \frac{2(R-d)^2d}{R^2h}$	$V_{Ba}=10/14$	$P_{Ba}=11/10$
Bordes	$Ed = \frac{2(R-d)d^2}{R^2h}$	$V_{Ed}=5/14$	$P_{Ed}=4/5$

	<u><i>Fracción Volumetrica</i></u>	<u><i>Factor de Reducción</i></u> <u>$\Sigma 3 \cdot \cos^2 \theta / 14$</u>
Interior	$In = \frac{(R-d)^2(h-2d)}{R^2h}$	$F_{In}=1$
Lateral	$La = \frac{2(R-d)d(h-2d)}{R^2h}$	$F_{La}=4/14$
Bases	$Ba = \frac{2(R-d)^2d}{R^2h}$	$F_{Ba}=11/14$
Bordes	$Ed = \frac{2(R-d)d^2}{R^2h}$	$F_{Ed}=4/14$

Tabla II: Fracciones volumétricas de las cuatro partes en que se ha dividido el cilindro y factores de reducción de número de coordinación.

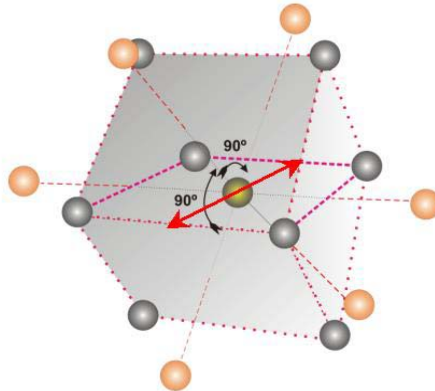


Fig 1.3.7: Primeros (gris) y segundos (rojos) vecinos del átomo absorbente (amarillo) de una red bcc de hierro.

Con el fin de reproducir fielmente las condiciones experimentales, la reducción por efecto de polarización del haz incidente se ha realizado teniendo en cuenta que dicha polarización lineal es paralela al plano de la

lámina, y dado que las láminas presentan cierta textura en la dirección (110) (ver esquema de la Fig. 7). Así pues, la expresión que sirve para determinar las dimensiones de la columna cilíndrica a partir del número de coordinación promedio normalizado es:

$$\langle \tilde{N} \rangle = In + V_{La} P_{La} La + 2V_{Ba} P_{Ba} Ba + 2V_{Ed} P_{Ed} Ed \quad [1.13a]$$

[y como $V_j P_j = F_j$:

$$\langle \tilde{N} \rangle = In + F_{La} La + 2F_{Ba} Ba + 2F_{Ed} Ed] \quad [1.13b]$$

Tras la sustitución, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\langle \tilde{N} \rangle = 1 - \frac{10}{7} \left(\frac{d}{R} \right) + \frac{3}{7} \left(\frac{d}{R} \right)^2 - \frac{3}{7\alpha} \left(\frac{d}{R} \right) \left[1 - \left(\frac{d}{R} \right) \right]^2 \quad [1.14]$$

relacionando de forma más evidentemente el número de coordinación promedio con las dimensiones de la partícula. $\langle \tilde{N} \rangle = \langle N \rangle / 14$ es la relación de vecinos promedio normalizada (pues una red *bcc* posee 8 primeros vecinos y 6 segundos vecinos), *d* es la distancia interatómica (en este caso hemos tomado el radio de la primera esfera de coordinación, es decir, el promedio entre las distancias a primeros y segundos vecinos, $d=2.68 \text{ \AA}$), *R* es el radio del cilindro, y $\alpha=h/R$ es una estimación de la excentricidad, es decir, la relación entre la altura y el radio de dicho cilindro.

La figura 8 muestra la evolución de dicha ecuación para granos columnares. Una dimensión promedio, $\rho=(hR^2)^{1/3}$, ha sido introducida con el fin de comparar con los resultados de estudios análogos hechos para granos esféricos. Estos cálculos nos permiten obtener el radio del cilindro que se ajusta a la pérdida de vecinos promedio obtenidos mediante EXAFS. Como se observa a simple vista, mientras que el cilindro con relación $h=2R$ presenta una evolución similar a la forma esférica, el incremento de la

relación altura-radio resulta en una evidente reducción del número de coordinación para una misma dimensión promedio, ρ .

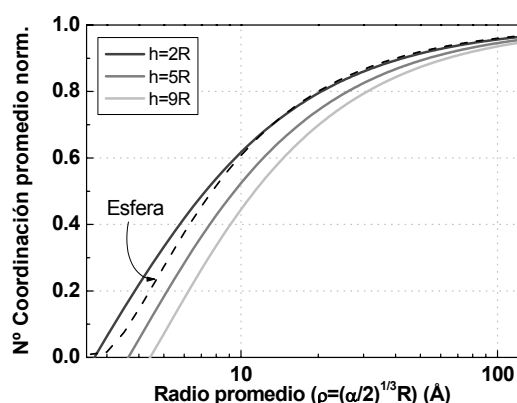


Fig 1.3.8: Número de coordinación promedio, normalizado a 1, en función de las dimensiones del cilindro, ρ ($\rho=(hR^2)^{1/3}$), para compararlas con la función de relación del número promedio con el tamaño de grano para partículas esféricas

Las dimensiones “*in-plane*” (paralelas al plano de la lámina) obtenidas a partir del radio de las columnas del modelo de EXAFS se encuentran representadas en la Fig 4, con el fin de compararlas con los resultados estimados a partir de XRD. Como se puede observar, el acuerdo es excelente para ambas series de muestras (las oxidadas y las que están sin oxidar), donde los tamaños “*in-plane*” obtenidos mediante la difracción de rayos X son muy similares a aquellos obtenidos a partir de la absorción de rayos X, después de la aplicación de los modelos geométricos propuestos. Además, este acuerdo está en concordancia con la validez de ambas técnicas para determinar las dimensiones de partículas en estos rangos de tamaños, pero cuando en ambos casos se utilizan de una forma adecuada. Como puntualización final, se puede comentar que la evaluación de los tamaños de grano a partir de la difracción está más influida por los granos de mayores

dimensiones, que determinan la anchura de los picos de difracción, en detrimento de los granos pequeños, que tienden a contribuir a la señal de fondo del espectro. El EXAFS, sin embargo, es más sensible en dicha estimación a los granos de menor tamaño, que disminuyen fuertemente la señal, y, además, para una microestructura con cierto orden, se ve influida de manera importante por la dirección de polarización durante la medida.

1.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Introducción

Además del estudio microestructural de las láminas delgadas de hierro con técnicas de rayos X, se ha realizado un análisis complementario mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). El trabajo de preparación de las muestras y su posterior estudio mediante dicha técnica microscópica se ha realizado en el Departamento de Física de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, en colaboración con la Dra. Carmen Ballesteros.

Las láminas se prepararon siguiendo la configuración en sección transversal (*cross section*) utilizando el procedimiento estándar: pegado con resina epoxy de los cortes en que se divide la muestra, cortar en forma de disco con cortadora de ultrasonidos para obtener una dimensión acorde con el portamuestras, adelgazamiento mecánico y pulido a espejo, adelgazamiento cóncavo mediante *dimpler* y adelgazamiento por bombardeo iónico (ion mill) en un equipo con portasustratos enfriado por nitrógeno líquido con un voltaje de aceleración de 3-5 kV y un ángulo de incidencia de 8°, para la obtención de las playas por donde los electrones atravesarán la muestra. Las imágenes en configuración de campo claro (*bright field*), así como las de campo oscuro (*dark field*) y los experimentos

70

de difracción de electrones se llevaron a cabo en un microscopio TEM (Philips CM200 FG) operativo a 200 kV. Los resultados sobre las distribuciones de los tamaños de grano fueron extraídos con la ayuda de un software visor y analizador *ad hoc*.

1.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Resultados y discusión

La figura 9 muestra una selección de micrografías de una lámina depositada a $T_s=200K$. A primera vista, la micrografía a campo claro (tomando para la imagen el haz transmitido, Fig. 9a) revela con claridad el crecimiento columnar típico en no pocas láminas crecidas mediante sputtering. Por supuesto, esto podría acarrear diferencias en las dimensiones paralela (*in-plane*) y perpendicular (*out-of-plane*) de los granos cristalográficos, como veremos posteriormente en el análisis de distribuciones de tamaños de grano.

La figura 9b ilustra un ejemplo de micrografía a campo oscuro (tomando para la imagen un haz difractado) de la misma muestra, que nos permitirá distinguir la fase metálica (granos de hierro en color claro) de la fase óxido (en oscuro). Las imágenes a campo oscuro sugieren que el oxígeno penetra a través de la lámina formando “canales” entre las columnas, permitiendo así una oxidación más homogénea a lo largo de su grosor.

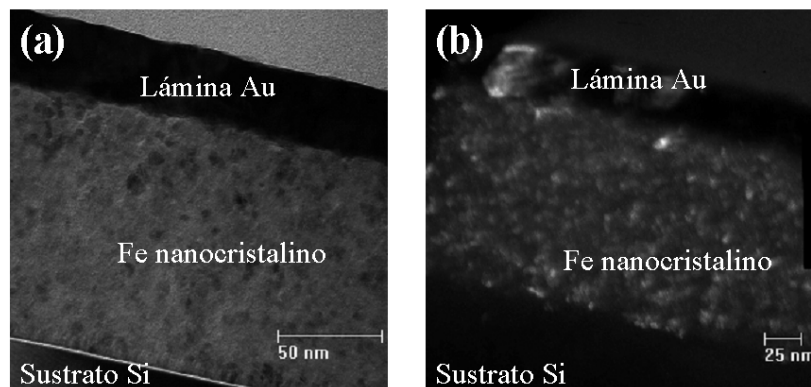


Fig. 1.3.9. (a) Micrografía TEM a campo claro de la muestra preparada a $T_s=200K$; (b) Micrografía TEM a campo oscuro de dicha muestra

Como se ha mencionado anteriormente, se han realizado experimentos de difracción de electrones en área seleccionada (SAED, del inglés *selected area electron diffraction*). El objetivo era poder identificar alguna fase cristalina del óxido con mayor precisión. Sin embargo, a pesar de que se observa con nitidez el patrón de difracción correspondiente al hierro policristalino (110) *bcc*, aparecen patrones difusos, asociados a la fase óxido, que no permiten determinar con claridad qué tipos de óxidos la forman.

El estudio de la distribución de dimensiones de grano se ha hecho a partir de las micrografías a alta resolución (consistente en formar imágenes seleccionando más de un haz difractado, ver figura 10). A simple vista se observa que la muestra posee una ancha distribución de tamaños, que claramente va a incidir sobre la distribución de temperaturas de bloqueo estudiadas previamente en sus propiedades magnéticas. La distribución de

tamaños ha sido representada en histogramas separando las dimensiones “*in-plane*” (paralela a la lámina) y “*out-of-plane*” (perpendicular a la lámina). Dichas distribuciones pueden ser ajustadas mediante una función log-normal, curva habitual para representar distribuciones de tamaño. La desviación estándar circula alrededor de $\sigma \sim 0.3$. Del ajuste se obtiene un tamaño promedio de $\langle D^{\text{oop}} \rangle = 7.4$ nm para la dirección “*out-of-plane*” y $\langle D^{\text{ip}} \rangle = 5.3$ nm para la dirección “*in-plane*”. Como se puede observar, estos resultados concuerdan con las estimaciones de las dimensiones de grano obtenidas mediante las técnicas de rayos X, representadas en la figura 4.

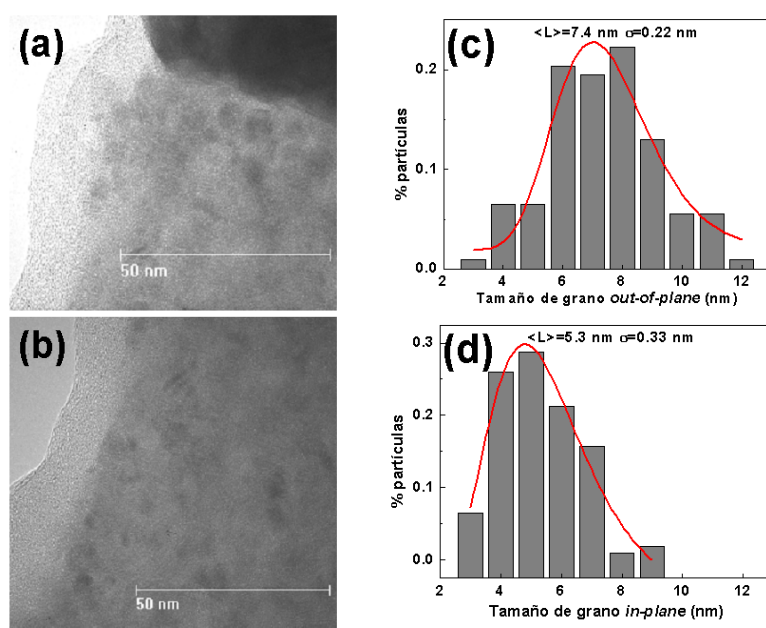


Fig. 1.3.10. (a) y (b) Imágenes TEM de alta resolución de la lámina con $T_s = 200$ K; (c) y (d) distribuciones de tamaños de grano (“*out-of-plane*” e “*in-plane*”, respectivamente) de dicha muestra

Por consiguiente, el tamaño promedio en la dirección perpendicular es visiblemente mayor que en la dirección paralela al plano de la lámina.

Ello podría llevar a pensar que se trata de un sistema de partículas con los ejes fáciles alineados, por efecto de la anisotropía de forma (el efecto de anisotropía magnetocristalina queda cancelado, debido a la policristalinidad de la muestra). Esto contrastaría con la predicción de que en realidad se trata de un sistema de partículas con ejes fáciles en direcciones al azar (no preferenciales), según el estudio de la evolución del campo coercitivo con la temperatura presentado en la sección anterior. En realidad, el hecho de que la dimensión perpendicular promedio sea mayor que la dimensión paralela no significa en absoluto que todas las partículas que conforman la muestra presenten una forma columnar (de hecho, existe una no despreciable proporción de granos, según se detecta mediante el estudio por TEM, con forma más esférica participando en las distribuciones de tamaños). De ahí, se puede concluir que la evolución de la coercitividad del tipo $H_C \sim T^{0.77}$ es consistente con la amplia distribución de tamaños de grano.

1.4 Caracterización composicional y química.

La presencia y cantidad de oxígeno que presentan las láminas de hierro después de su oxidación van a determinar de manera crucial su comportamiento magnético. Una evaluación preliminar de la “eficacia” del proceso de oxidación lo proporcionan las señales XANES pertenecientes al borde de absorción del nivel K del hierro. Estas curvas, obtenidas al mismo tiempo que los espectros de EXAFS analizados anteriormente, dan una idea cualitativa de cuánto se oxida el hierro en nuestras láminas dependiendo de la temperatura del sustrato durante la preparación (T_S).⁶⁵ La figura 1 representa las curvas XANES de las familias de muestras oxidadas controladamente y sin oxidar intencionadamente. El máximo de intensidad situado en el borde de absorción, a unos 7130 eV, está relacionado con el

incremento de la cantidad de óxido de hierro presente. A partir de las curvas se puede deducir un aumento de la cantidad de óxido presente en las láminas crecidas a T_s más bajas. Ese aumento de la efectividad del proceso de oxidación está relacionado en gran medida con el aumento de la relación superficie/volumen a medida que las dimensiones de los granos disminuyen.

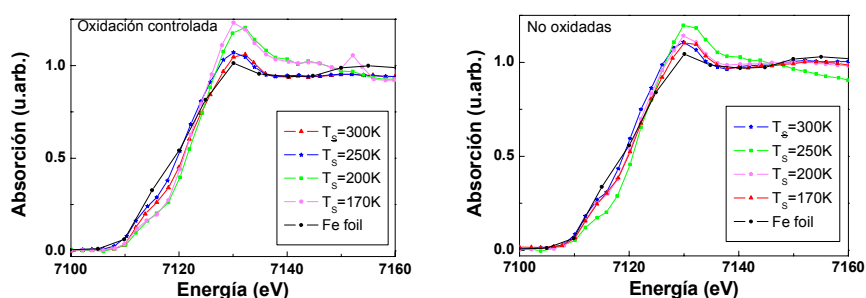


Fig. 1.4.1: espectros XANES normalizados de las muestras preparadas a diferentes temperaturas

Con el fin de conocer la cantidad de oxígeno presente, y de determinar qué nuevas especies químicas se forman en esa región de óxido, se ha realizado un concienzudo estudio composicional utilizando técnicas de análisis mediante haces de iones y análisis químico mediante espectroscopía de fotoemisión.

1.4.1 Técnicas de análisis mediante haces de iones (RBS y NRERS).

Introducción

La espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS, del inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*) se ha convertido en una técnica clásica para determinar con precisión la composición de los recubrimientos y la obtención de perfiles de concentración.⁷⁰ Esta técnica tiene su

fundamento físico en los efectos de las colisiones elásticas de átomos ligeros (como por ejemplo el helio) sobre átomos más pesados. En el análisis típico de sólidos mediante RBS, la muestra es bombardeada por iones ligeros ($^4\text{He}^+$, $^1\text{H}^+$) dirigidos perpendicularmente hacia ella con una energía cinética del orden del MeV. Dichos iones sufren un proceso sencillo de *scattering*, que puede describirse como una colisión binaria simple con interacción coulombiana y que cumple las leyes clásicas de dispersión y sección eficaz de Rutherford. El número de los iones retrodispersados a un determinado ángulo determinan el número de cuentas para una masa particular de átomo “dispersor” o “blanco”. La energía cinética y el número de los iones retrodispersados están determinada por el tipo de átomo dispersor con el que colisionan los iones y la pérdida de energía en la penetración y salida de los iones en la muestra (es decir, la profundidad a la que se encuentra el átomo dispersor). Un ejemplo de la disposición experimental, de un espectro y de su simulación se representan en la figura 2.

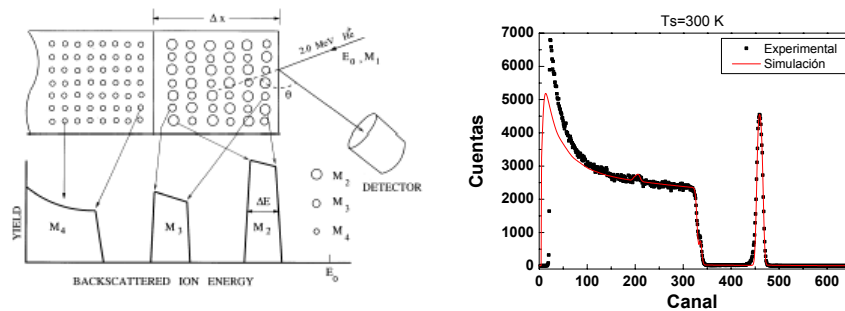


Fig. 1.4.2. Esquema de la configuración experimental y espectro RBS (a 2 MeV, con su respectiva simulación a partir del perfil de concentración asignado) de la muestra preparada a $T_s=300$ K.

Sin embargo, una de las limitaciones más importantes de esta técnica es su baja sensibilidad en la detección de elementos ligeros. El hecho de que

las muestras se depositen sobre sustratos de silicio dificulta un estudio más preciso de la presencia de elementos con un número atómico menor, como por ejemplo el oxígeno.

Por esta razón, la dispersión elástica resonante de tipo “no-Rutherford” (NRERS, del inglés *Non-Rutherford Elastic Resonant Scattering*) se ha confirmado como una herramienta de gran utilidad a la hora de superar dicha limitación.^{71,72,73} Esta técnica aprovecha el incremento drástico de la sección eficaz del choque a determinadas energías, y consiguientemente en un incremento de la señal, que permite una mayor precisión en la determinación de elementos más ligeros.

El objetivo aquí es el estudio de la presencia de la fase óxido en nuestras láminas de hierro mediante la determinación de los perfiles de concentración de oxígeno, a lo largo de todo el grosor de las muestras, a partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de dispersión elástica resonante. Los experimentos de técnicas mediante haces de iones fueron llevados a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales de Madrid (CMAM). El haz de partículas de He^+ ha sido obtenido a partir de un acelerador tipo *tándem* Cockcroft-Walton. Los espectros fueron obtenidos con el detector a un ángulo de retrodispersión de 170.6° . Los experimentos mediante RBS fueron realizados con un energía incidente de 2 MeV. Además, se ha aprovechado la resonancia en la colisión entre el átomo de helio incidente y el de oxígeno (llamado $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$) que aparece a ≈ 3035 keV, resultando en un incremento en un factor 22, comparado con la sección eficaz Rutherford.^{74,75} Por tanto, los experimentos mediante NRERS se realizaron utilizando diferentes energías de haz, entre 3.04 y 3.12 MeV, con el fin de observar las resonancias en las secciones eficaces en átomos de

oxígeno a distintas profundidades. Como se puede observar, el rango seleccionado para los experimentos es ligeramente mayor que el valor de la energía de resonancia, porque se ha tenido en cuenta el poder de frenado que experimentan los átomos de He^+ cuando atraviesan el material. Se utilizaron detectores de silicio, con una resolución de energía de unos 17 keV.

Los espectros obtenidos fueron simulados utilizando el programa-código RBX⁷⁶, desarrollado por el Prof. Kotai, con el fin de obtener los perfiles de concentración. Para simular las resonancias de los espectros NRERS, se ha utilizado el patrón de sección eficaz de la reacción $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, desarrollado por Cheng y col.⁷⁷ (ver figura 3).

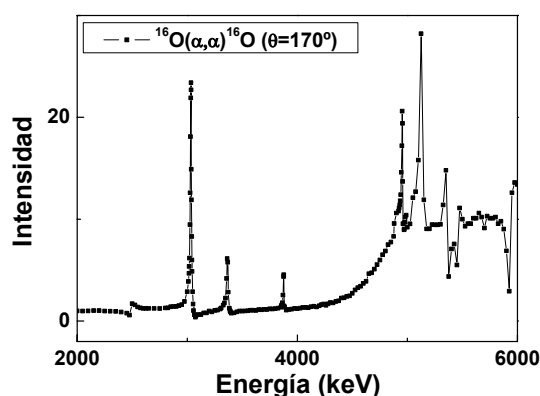


Fig. 1.4.3. Patrón de la sección eficaz de colisión $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, reportada por Cheng y col.

1.4.2 Técnicas de análisis mediante haces de iones (RBS y NRERS).

Resultados y discusión

La figura 4 muestra un ejemplo de los espectros de dispersión obtenidos a distintas energías de haz, y sus respectivas simulaciones a partir de un único perfil de distribución propuesto. Los datos experimentales se

han representado mediante puntos, y las líneas corresponden a sus respectivas simulaciones. Como se ha mencionado anteriormente, el barrido de energías para los experimentos de dispersión resonante permiten sondear la presencia de oxígeno a diferentes profundidades de la muestra. Un incremento en la energía del haz implica una contribución resonante de los átomos de oxígeno más internos, obteniendo así un barrido preciso de las concentraciones de oxígeno a lo largo del grosor de la lámina.

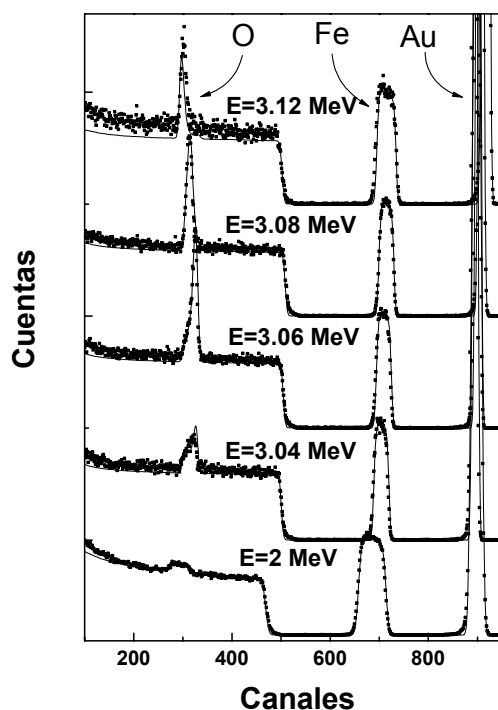


Fig 1.4.4. Espectros RBS (a 2 MeV) y NRERS (3.04-3.12 MeV), y sus respectivas simulaciones, de la muestra preparada a $T_s=200$ K, y oxidada “in-situ”.

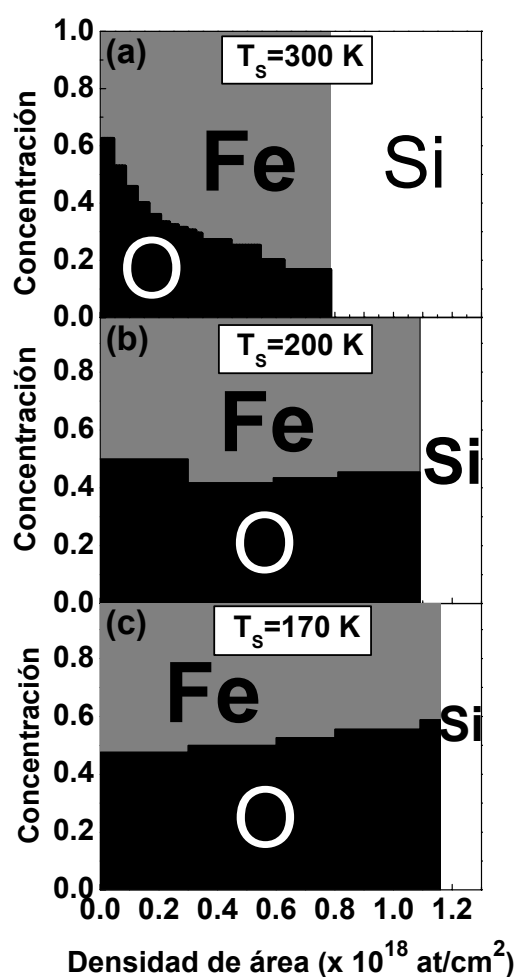
Los perfiles de concentración extraídos de la simulación de los espectros se representan en la Fig. 5. Hay que destacar que, para cada muestra, una única distribución propuesta ha sido utilizada para ajustar

todos sus espectros correspondientes, tanto RBS como NRERS. Merece la pena indicar también que ha sido sustraído de la representación el recubrimiento de oro, emplazando así el origen de la gráfica en la intercara Au/Fe.

El primer resultado que se obtiene a partir del análisis de los perfiles es que la oxidación dentro de la lámina depende fuertemente de la temperatura de preparación. La primera gráfica, correspondiente a las muestras preparadas a $T_S=300$ K, muestran un rápido descenso en la concentración de oxígeno en la lámina, en función de la profundidad. La cantidad de oxígeno presente en la muestra decae rápidamente del aproximadamente 60 % cerca de la intercara Au/Fe a menos del 20 % en las regiones interiores vecinas a la intercara lámina/sustrato. Sin embargo, a más bajas temperaturas de preparación, la oxidación es más homogénea en todo el recorrido del grosor de la lámina, con lo que la cantidad de oxígeno observada ha aumentado de forma sustancial.

En la gráfica 5b se representan los perfiles correspondientes a las láminas preparadas a $T_S=200$ K. La concentración de O permanece más o menos constante alrededor del 50 %, con ligeras variaciones entre el 40 y el 60 %. Este incremento en la concentración de O presente en estas láminas puede ser atribuida a una oxidación de los átomos de hierro más efectiva en las fronteras de grano, puesto que, en estas láminas, las dimensiones de dichos granos han disminuido respecto a los pertenecientes a láminas preparadas a mayor temperatura, y por tanto la proporción de átomos de hierro en la superficie de los granos ha aumentado. Cabe destacar que este resultado concordaría con la idea de que la muestra preparada a $T_S=200$ K

es un sistema granular formado por granos de hierro rodeados por una fase óxido, de forma homogénea a lo largo de toda la lámina.



1.4.5: Perfiles de concentración de las láminas preparadas a (a) T_s=300 K; (b) T_s=200 K; y (c) T_s=170 K.

Para las muestras preparadas a T_s=170 K, ocurre un efecto interesante (ver la gráfica 5c). Sus perfiles de concentración muestran un incremento en la presencia de oxígeno a medida que el análisis sondea más

profundamente en el interior de la lámina, llegando a alcanzar un máximo en la región más próxima a la intercara lámina/sustrato. Este aumento de la concentración de oxígeno podría explicarse de la siguiente forma: del estudio de las dimensiones de grano mediante técnicas de rayos X se deduce que la relación de átomos en la superficie-frontera de grano es mayor para las láminas preparadas a menor temperatura; esto es especialmente cierto en los contornos a lo largo de la dirección perpendicular al plano de la lámina. Cuando se produce el cambio de la temperatura desde bajas temperaturas a temperatura ambiente, entre el procesos de crecimiento de la lámina y el de oxidación, la diferencia en la evolución del coeficiente de expansión térmica entre el Si y el Fe (ver Fig.6) produce una deformación compresiva en la dirección paralela a la lámina (*in-plane*),⁷⁸ dando lugar a una deformación tensil a lo largo de la dirección *out-of-plane*.

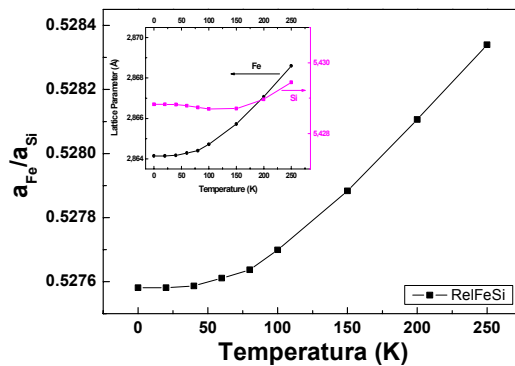


Fig 1.4.6. Relación entre las evoluciones de los parámetros de red del hierro y del silicio respecto de la temperatura.

En este contexto, la tensión residual tiende a separar los granos cristalográficos entre sí, a lo largo de la dirección *out-of-plane*. Este efecto es más acusado en la zona cercana a la intercara lámina/sustrato, y se relaja hacia de la superficie de la lámina. Por tanto, durante el proceso de

oxidación, el oxígeno se mueve por el interior de la lámina, entre los granos. La oxidación comienza en las fronteras de grano y la fase de óxido de hierro crecerá más fácilmente si existe un volumen libre en cercana proximidad. Este modelo explica cualitativamente, en cierta medida, el comportamiento observado en las muestras representativas. Las fronteras de grano para las muestras preparadas a $T_S=300$ K se encuentran principalmente a lo largo de la dirección *out-of-plane* y actúan como canales de introducción del oxígeno proveniente del exterior; obviamente, la oxidación es más efectiva cerca de la superficie de la capa de Fe. Por el contrario, las muestras preparadas a $T_S=170$ K contienen un no despreciable número de fronteras de grano a lo largo de la dirección *in-plane* y la tensión residual expuesta anteriormente provoca que estos bordes de grano cerca de la intercara Fe/Si acojan sin dificultad la formación de óxido, siendo pues la oxidación más efectiva. Por último, hay que considerar que las láminas preparadas a $T_S=200$ K representan una situación intermedia entre los dos procesos.

Un último resultado esperado es que, aunque se haya depositado la misma cantidad de hierro sobre el Si (unos 5.6×10^{17} átomos/cm², ver área ocupada por el hierro en los perfiles de concentración), el grosor de la lámina aumenta a medida que la temperatura de preparación disminuye. Esto entra en concordancia con los resultados obtenidos por reflectividad de rayos X. Una explicación plausible de este efecto puede basarse en la consideración de que la oxidación es más efectiva en las láminas a menor temperatura (y menor tamaño de grano) y de que la recién formada fase óxido posee un volumen mayor que el hierro metálico del que procede. También se observa que los perfiles de concentración de oxígeno para láminas oxidadas naturalmente al aire y las oxidadas controladamente en atmósfera de oxígeno dentro de la cámara son similares.

1.4.3 Espectroscopía de fotoemisión (XPS). Introducción

Una vez que se ha determinado la presencia de oxígeno en la extensión de las láminas de hierro, el objetivo siguiente consiste en determinar qué especies químicas forman la fase óxido. Para ello, una de las técnicas más utilizadas y a la vez más efectivas es la espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Esta técnica espectroscópica tiene su fundamento físico en la emisión de electrones de los niveles internos de los átomos al ser excitados mediante fotones de radiación X incidente. Los electrones excitados salen del átomo con una energía cinética determinada, $E_{cin}=E_{h\nu}-E_B$, dependiendo de la energía de enlace (E_B) del nivel atómico en el que se encontraban y son recogidos por un analizador. La energía de dicho nivel se ve influida por cualquier tipo de enlace de ese átomo con sus átomos vecinos, con lo cual se altera ligeramente la energía cinética del electrón al llegar al detector. Por tanto, permite diferenciar los diferentes estados de oxidación y coordinación de los átomos en las muestras sólidas analizadas.

Para determinar los diversos estados de oxidación del hierro presentes en la fase óxido, se realizó un estudio de los espectros de emisión de los niveles internos (core-level) Fe 2p_{1/2} y Fe 2p_{3/2} y del O 1s. En todos los casos, el fondo Shirley y los picos satélites fueron sustraídos. Estos experimentos fueron realizados en colaboración con los Drs. Yves Huttel y Elisa Román, del ICM.

Los espectros XPS fueron obtenidos en un equipo dotado con una cámara de ultra-alto vacío con una presión base del orden de 10⁻⁹ mbar. En

los experimentos de XPS en perfil de profundidad, las muestras fueron atacadas utilizando un haz de iones de Ar^+ con una energía de 2 keV y un ángulo de incidencia de 42° respecto a la normal de las láminas. Se recogieron espectros XPS a diferentes profundidades, es decir, después de sustraer diferentes grosores de la capa de oro. En todos los casos, el grosor de la capa eliminada fue siempre menor que el grosor total del recubrimiento de oro (según se deduce de la velocidad de ataque).⁷⁹ El ángulo entre el analizador hemisférico (Specs, PHOIBOS 100) y la normal a la superficie fue de 30° y la radiación X utilizada para el experimento fue la de la línea K_α del Mg (1253.6 eV). Las intensidades de emisión del nivel Au 4f fueron utilizadas para la calibración de la energía. El análisis cuantitativo XPS fue realizado utilizando el software CasaXPS.

1.4.4 Espectroscopía de fotoemisión (XPS): Resultados y discusión

Un ejemplo representativo de los espectros de fotoemisión de electrones correspondientes a los niveles Fe 2p registrados se muestran en la figura 7. Los espectros corresponden a las muestras preparadas a $T_s=300$ K y $T_s=200$ K y fueron obtenidos a la misma profundidad nominal justo por debajo de la intercara recubrimiento lámina (Au/Fe). También se representan los fondos Shirley⁸⁰ utilizados en el ajuste así como la curva total del ajuste y los picos obtenidos a partir del análisis.

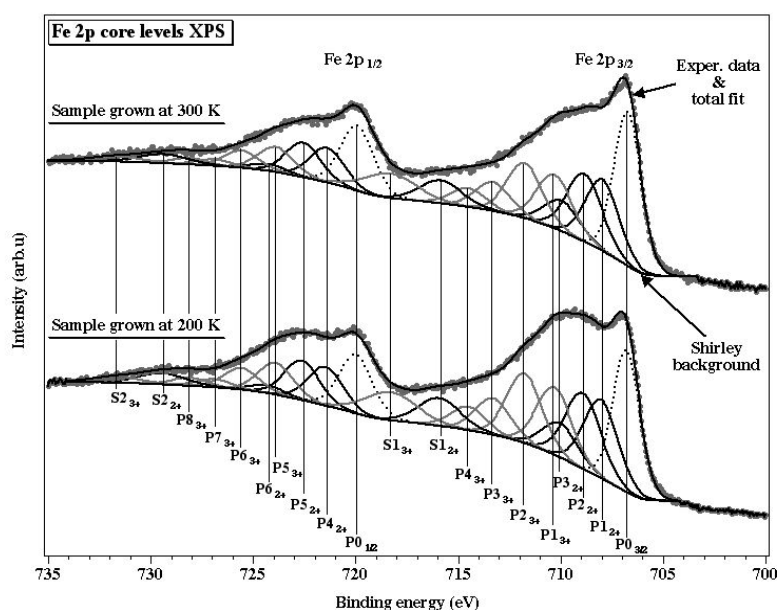


Fig 1.4.7. Espectros XPS correspondientes a los niveles Fe 2p_{1/2} y Fe 2p_{3/2} de las muestras preparadas a T_S=300 K y T_S=200 K (puntos) y sus respectivos ajustes (líneas). Los picos P0 corresponden a las componentes metálicas, los picos S a los satélites. Las contribuciones ferrosa (Fe²⁺) y férrica (Fe³⁺) están etiquetadas con los sufijos respectivos.

Los espectros Fe 2p son particularmente difíciles de analizar, debido a la subida pronunciada de su fondo y al aumento de la anchura de sus líneas (espectrales). Como los picos correspondientes a los cationes Fe²⁺ y Fe³⁺ son más anchos respecto del pico metálico Fe0, la forma práctica para analizar los picos experimentales exige ajustes que consideren la presencia de multipletes. La anchura, pues, es atribuida al desdoblamiento de multipletes y a fenómenos de *shake-up*.⁸¹

Estado de oxidación	Picos	Energía (eV) (Grosvenor et al.)	Energía (eV) (ajuste)	Concentración (%) (T _s = 200 K)	Concentración (%) (T _s = 300 K)
Fe ⁰	P0 _{3/2}	706.75 ± 0.05	706.72	20.4	25.2
	P0 _{1/2}	(P0 _{3/2}) + 13.2	719.92		
Fe ²⁺	P1 ₂₊	708.25 ± 0.15	707.95	40.0	39.2
	P2 ₂₊	(P1 ₂₊) + 1.42	708.83		
	P3 ₂₊	(P1 ₂₊) + 3.08	709.95		
	P4 ₂₊	(P1 ₂₊) + 13.6	721.40		
	P5 ₂₊	(P1 ₂₊) + 15.02	722.55		
	P6 ₂₊	(P1 ₂₊) + 16.68	724.25		
	S1 ₂₊	(P1 ₂₊) + 6	715.85		
	S2 ₂₊	(P1 ₂₊) + 19.6	729.35		
	P1 ₃₊	710.4	710.30		
	P2 ₃₊	(P1 ₃₊) + 1.66	711.76		
Fe ³⁺	P3 ₃₊	(P1 ₃₊) + 3	713.30	39.5	35.5
	P4 ₃₊	(P1 ₃₊) + 3.75	714.50		
	P5 ₃₊	(P1 ₃₊) + 13.6	723.90		
	P6 ₃₊	(P1 ₃₊) + 15.26	725.57		
	P7 ₃₊	(P1 ₃₊) + 16.6	726.90		
	P8 ₃₊	(P1 ₃₊) + 17.6	728.10		
	S1 ₃₊	(P1 ₃₊) + 8.5	718.30		
	S2 ₃₊	(P1 ₃₊) + 21.6	731.70		

Tabla III. Resultados experimentales del análisis del pico Fe 2p, y concentraciones correspondientes de los estados de oxidación del hierro, para muestras preparadas a T_s=200K y T_s=300 K.

El ajuste de los datos experimentales ha sido realizado siguiendo el método propuesto por A. P. Grosvenor et al.⁸² con el fin de identificar las contribuciones ferrosa (Fe²⁺) y férrica (Fe³⁺) presentes en la región del óxido de hierro. Este método experimental se basa en anteriores cálculos

teóricos desarrollados y publicados por Gupta y Sen.⁸³ Éstos cálculos consideran diversas características propias de los electrones, tales como interacciones electrostáticas y acoplamientos spin-órbita entre huecos en el nivel 2p y electrones 3d desapareados de los cationes de hierro fotoionizados. Hemos considerado la presencia de FeO (Fe^{2+}), Fe_3O_4 ($1/3 \text{ Fe}^{2+}$ y $2/3 \text{ Fe}^{3+}$), α y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe^{3+}) y FeO_2H (Fe^{3+}). Los ajustes han sido realizados asumiendo un 30 % de contribución lorentziana en la forma de los picos (otros parámetros de ajuste relevantes se dan en la tabla III). Como se puede observar en la tabla III, las posiciones estimadas de los picos concuerdan bastante con las propuestas por Grosvenor et al. Los satélites se observan a ~ 6 eV para Fe^{2+} y ~ 8 eV para Fe^{3+} por encima, también en concordancia con cálculos previos.^{84,85} Sin embargo, aparecen ciertas dificultades en la asignación de las energías, debido a la baja intensidad de tales picos, y/o también debido a la mezcla de átomos de hierro posicionados en sitios tetraédricos y octaédricos. El desdoblamiento extraído de las dos componentes más intensas de la línea perteneciente al catión Fe^{3+} es de ~ 1.6 eV, de acuerdo con lo publicado anteriormente.^{81,83}

La presencia del hidróxido, FeOOH , aunque no sea distinguible en los picos Fe2p debido al solapamiento de los picos de fotoemisión, ha sido deducido a partir del análisis de los espectros de fotoemisión correspondientes a los niveles O 1s. Este resultado se ilustra en la figura 8, donde se han representado los picos de fotoemisión obtenidos para las muestras preparadas a $T_S=200$ K y $T_S=300$ K (como en el caso anterior, los satélites han sido extraídos y aparece el fondo de Shirley calculado). Como se puede observar, el mejor ajuste para el pico O 1s se puede llevar a cabo solamente si se consideran como mínimo dos componentes, localizados a 530.0 eV y a 531.4 eV. El primero correspondería a los óxidos de hierro

(Fe_xO_y) y el radical O^{2-} del FeOOH y el segundo pertenecería al grupo OH^- del hidróxido, respectivamente.^{82,86} Los resultados del análisis están recogidos en la tabla IV, donde se presentan las distintas concentraciones de las especies de interés.

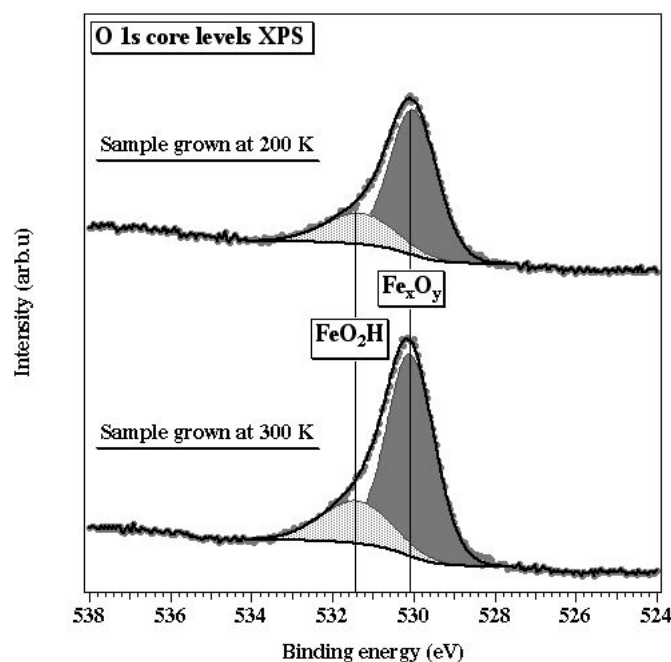


Fig 1.4.8. Espectros XPS del nivel O 1s de las muestras preparadas a $T_s=200$ K y $T_s=300$ K (puntos), con sus respectivos ajustes (líneas).

Samples	% Fe ²⁺	% Fe ³⁺	% Fe ⁰	% O (Fe_xO_y)	% O (FeO_2H)
$T_s=200$ K	16.78	16.61	8.59	44.49	13.52
$T_s=300$ K	14.43	13.06	7.70	48.13	15.10

Tabla IV. Concentraciones de hierro y oxígeno estimados a partir del análisis de los picos de fotoemisión O 1s, comparados con las intensidades del Fe 2p, para láminas preparadas a $T_s=200$ K y $T_s=300$ K

Es posible obtener información de los estados de oxidación del hierro además de la presencia y posición de los satélites.^{87,88} Un rasgo típico que revela la presencia de cualquier compuesto Fe_2O_3 es el satélite situado a ~ 719 eV. Este pico permite distinguir el Fe_2O_3 de otros compuestos que poseen el catión férrico, tales como el Fe_3O_4 . Para el Fe_3O_4 , el satélite correspondiente se solaparía con el que proviene del Fe^{2+} , situado a ~ 716 eV. El análisis efectuado no permite identificar claramente el origen de las especies ferrosas y férricas a partir de los satélites para extraer las concentraciones de los diferentes óxidos de Fe.

El análisis de los espectros XPS revelan que las concentraciones de los compuestos ferrosos y férricos son similares en ambas muestras, no mostrando grandes diferencias en su composición química. Hay un ligero mayor contenido de oxígeno en la muestra preparada a $T_s=200\text{K}$. Estos resultados están en concordancia con las concentraciones de oxígeno presentes en ambas muestras en la región próxima a las intercaras Au/Fe estimadas mediante las técnicas de dispersión de haces de iones.

Un resultado interesante es que la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en las láminas estudiadas es alrededor de 1. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por análisis mediante haces de iones para la lámina preparada a $T_s=200\text{ K}$ podemos considerar que esta relación se extiende a lo largo del grosor de la muestra. Esto descartaría entonces la posibilidad de una fase óxidada formada por un único óxido (el más probable con ambos estados de oxidación, Fe_3O_4 , tiene una relación de 2), y más bien sugeriría un sistema más complejo formado por varios óxidos. El estudio del pico O 1s también revela la presencia de FeOOH , con estado férrico. El resto de las contribuciones Fe^{3+} pueden ser asignadas al Fe_3O_4 y al Fe_2O_3 . Considerando

que el resto de la fase óxido, aparte del hidróxido, está formado por Fe_3O_4 , el catión ferroso en Fe_3O_4 no es capaz de completar la cantidad total de Fe^{2+} estimada para las láminas. Este exceso de Fe^{2+} seguramente indica la existencia de una cantidad no despreciable de FeO , que puede representar una clave importante a la hora de explicar su comportamiento magnético. Además, se puede asumir por la poca presión de oxígeno durante el proceso de oxidación que todo el Fe^{3+} es solamente debido a las contribuciones del Fe_3O_4 y del FeO_2H . Teniendo en cuenta que tanto el FeO como el hidróxido son antiferromagnéticos,¹⁸ se puede llegar a realizar una estimación de la magnetización de la muestra. Para ello, se deben asignar $2.2\mu_B$ para cada átomo de Fe metálico y $4.1\mu_B$ por fórmula unidad para el Fe_3O_4 . Los resultados muestran una magnetización promedio de $1.1\mu_B$ por átomo de hierro, resultado que se ajusta perfectamente a los valores directos obtenidos en las medidas de imanación ($M_S=1.08\mu_B$ / át Fe). Con estas premisas, la reducción de la magnetización debido a efectos de superficie apenas se infiere.

El mecanismo de oxidación de los granos cristalinos de hierro tiene su origen en la superficie. Para estados intermedios, el proceso de oxidación resulta en la formación de granos cristalinos formados por partículas metálicas (*core*) rodeadas por una capa de óxido (*shell*). Ello implica un mayor grado de oxidación en las zonas más externas de la capa, y un gradiente hacia menores estados de oxidación para posiciones más interiores en el grano, para terminar con el estado de menor oxidación, FeO , en la intercara entre el metal (Fe^0) y el óxido. De ahí, podemos deducir que la intercara *core-shell* está conformada por hierro metálico ferromagnético y el antiferromagnético a baja temperatura FeO . Este modelo de estructura *core-*

shell explica sus propiedades magnéticas. En particular la estructura *core-shell* encaja en la representación de momentos magnéticos de FeO ejerciendo un anclaje efectivo sobre los del Fe metálico que están en contacto, y, consecuentemente, dando lugar a la aparición de la anisotropía de canje.

1.5 Propiedades de transporte

1.5.1. Introducción

La magnetorresistencia consiste en la variación de las propiedades de transporte de algunos materiales al aplicar un campo magnético. En esencia, los efectos de magnetotransporte son debidos a la dependencia del *scattering* de los electrones de conducción con la dirección de la magnetización local respecto de la corriente. Estas propiedades físicas han sido estudiadas en profundidad para metales de transición 3d y aleaciones ferromagnéticas, intentando desvelar los mecanismos de conducción que las gobiernan.^{89,90,91}

Para el caso de láminas delgadas se ha demostrado que las propiedades magnéticas y magnetorresistivas de láminas delgadas policristalinas de materiales ferromagnéticos dependen críticamente de la dirección de crecimiento y de la calidad de la lámina.^{92,93,94} El estudio de estos sistemas ha mostrado que el grosor, tamaño de grano, efectos de tamaño finito y desorden estructural desempeñan un papel crucial en la determinación de los valores de magnetorresistencia. La observación de la diferencia en la resistividad de los materiales ferromagnéticos según la orientación paralela o perpendicular de la magnetización respecto de la

corriente dio origen al descubrimiento de la magnetorresistencia anisótropa (AMR). El origen de la AMR reside en la interacción espín-órbita, de tal forma que cuando se aplica un campo magnético externo tanto los espines como las órbitas acopladas a éstos tienden a orientarse en el sentido del campo.^{95,96} Al aplicar una corriente eléctrica, los electrones de conducción sufren procesos de dispersión debido, entre otros efectos, a que las órbitas de los electrones actúan como centros dispersores. La sección eficaz de dichos centros puede modificarse cambiando la orientación de las órbitas con respecto a la corriente mediante la aplicación de un campo magnético. Variando el ángulo entre la corriente eléctrica y el campo magnético varía la dispersión total que sufren los electrones, modificando así la resistencia eléctrica.

Como complemento al estudio de las propiedades físicas de las láminas delgadas de hierro preparadas a diferentes temperaturas de sustrato, se ha realizado un análisis de las propiedades de transporte de estos sistemas. Los cambios en la microestructura de las láminas delgadas de hierro provocadas por efecto de la temperatura del sustrato durante la preparación pueden producir modificaciones no sólo en las propiedades magnéticas, sino también en las propiedades de transporte.⁹⁷ Los experimentos realizados para el estudio de las propiedades de transporte de dichas láminas delgadas (resistividad, magnetorresistencia) se han llevado a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, bajo la dirección de la Dra. Jolanta Stankiewicz.

5.2. Preparación y caracterización

Para el estudio de las propiedades de transporte de las láminas delgadas crecidas a bajas temperaturas, se han preparado láminas de hierro de ~ 80 nm a diferentes temperaturas de sustrato, desde 170 hasta 300 K. Las condiciones de crecimiento de las láminas de hierro son similares a las expuestas en el apartado 1 de este capítulo. Después del crecimiento del hierro mediante *sputtering* DC, se han depositado electrodos de oro mediante la colocación de una máscara y por último las láminas han sido recubiertas con un recubrimiento de SiO_2 mediante *sputtering* RF. A pesar del recubrimiento final para prevenir posteriores oxidaciones, es muy probable que las láminas hayan quedado ligeramente oxidadas y de forma no controlada debido a restricciones experimentales (las muestras se encuentran en contacto con el aire al poner y quitar la máscara para los electrodos).

Las muestras, analizadas en el difractómetro, son policristalinas y muestran una textura *bcc*-(110). Como se comprobó en el apartado de caracterización estructural, el tamaño de grano disminuye al descender la temperatura de preparación. La figura 1 muestra que esto ocurre de igual forma en estas láminas. El tamaño de grano perpendicular al plano obtenido mediante difracción de rayos X desciende desde los ~ 10 nm para las muestras a más alta T_S hasta los ~ 8 nm para la muestra preparada a $T_S=200$ K. Incluso, la lámina preparada a $T_S=170$ K parece presentar una estructura prácticamente amorfa.

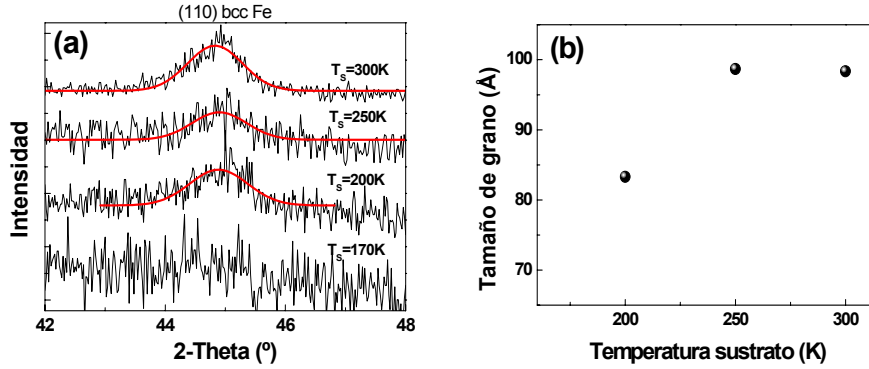


Fig. 1.5.1. (a) Picos de difracción (110) correspondientes a la red *bcc* del Fe de las láminas preparadas a diferentes T_s para el estudio de sus propiedades de transporte; (b) tamaños de grano obtenidos mediante difracción de rayos X de dichas láminas.

Se ha llevado a cabo además una caracterización composicional mediante RBS, con una energía del haz de iones He^+ incidente de 2 MeV. Los resultados experimentales y sus correspondientes simulaciones se presentan en la figura 2.

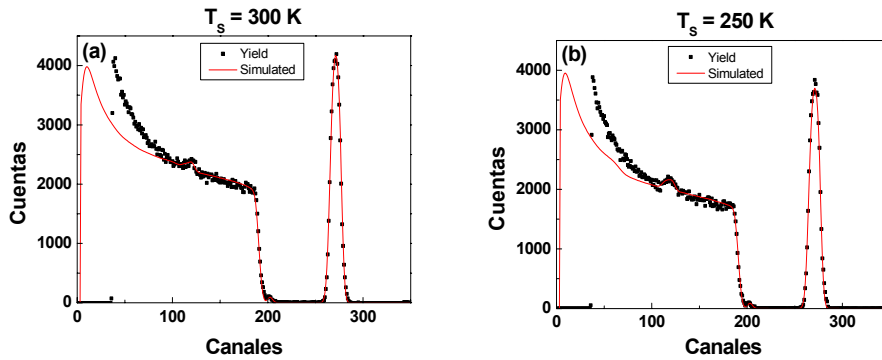


Fig. 1.5.2. Espectros RBS y correspondientes simulaciones de las muestras preparadas a (a) $T_s = 300\text{ K}$ y (b) $T_s = 250\text{ K}$.

Aparte de obtener una estimación del número de átomos de hierro ($\sim 3.9 \times 10^{17}$ átomos de Fe / cm^2) el estudio ha proporcionado información

sobre la concentración en profundidad del oxígeno. De forma análoga al apartado 4, se observa que las láminas preparadas a menor temperatura presentan un grado de oxidación mayor respecto de las preparadas a T_s más altas. Los perfiles de concentración obtenidos de las láminas analizadas se muestran en la figura 3.

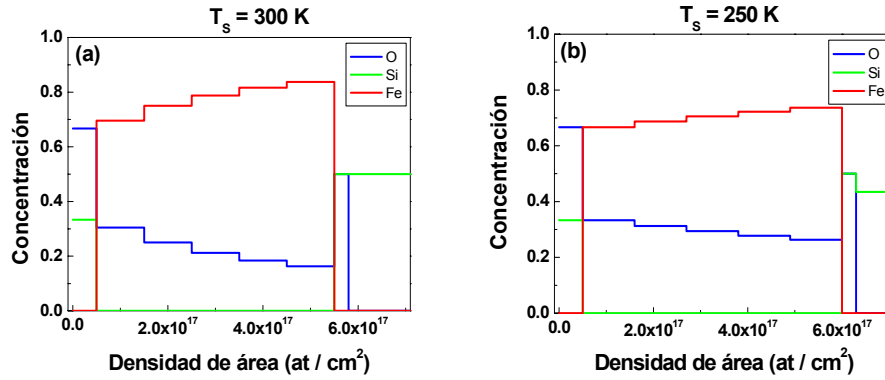


Fig. 1.5.3. Perfiles de concentración obtenidos para las muestras preparadas a (a) $T_s=300$ K y (b) $T_s=250$ K.

1.5.3. Propiedades magnéticas y magnetorresistivas

Las medidas magnéticas se han realizado en el magnetómetro SQUID explicado anteriormente. Se han realizado ciclos de magnetización, a diferentes temperaturas (entre 5 y 300 K). Un ejemplo se muestra en la figura 4.

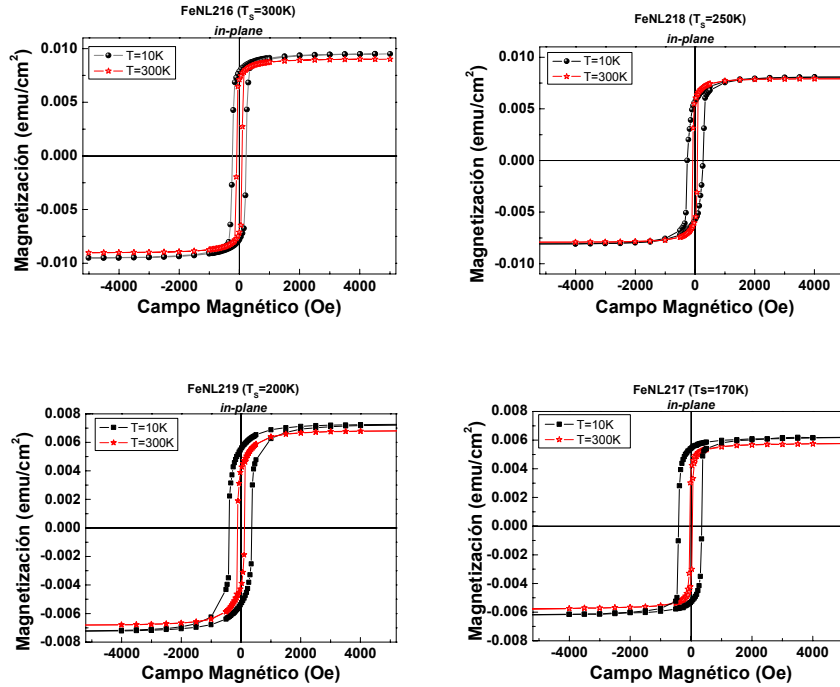


Fig. 1.5.4. Ciclos de magnetización a $T=10$ K y a $T=300$ K de las muestras preparadas *ad-hoc* a varias T_s para el estudio de las propiedades de transporte.

La evolución de los parámetros magnéticos con la temperatura de preparación se muestran en la figura 5. La coercitividad de las muestras preparadas a menor T_s muestran una dependencia más fuerte con la temperatura que las láminas preparadas a mayor temperatura, como se puede observar en la Fig. 5a. Este comportamiento es similar a los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades magnéticas del apartado 2. La magnetización muestra una apreciable reducción con la disminución de la temperatura de preparación, como se observa en la figura 5b. Este efecto está asociado al mayor grado de oxidación de las muestras a medida que descende T_s , debido a la reducción del tamaño de grano promedio que proporciona una mayor relación superficie / volumen.

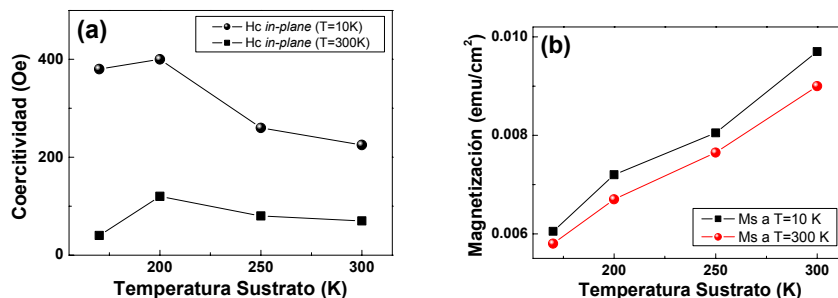


Fig. 1.5.5. (a) Coercitivities a $T=10$ y 300 K de las láminas en función de T_S ; (b) magnetización a $T=10$ y 300K de dichas láminas.

Las medidas de resistividad eléctrica, magnetorresistencia y efecto Hall de las láminas se han realizado en un rango de temperaturas de 4 a 300 K y bajo campos magnéticos de hasta 5 T. Las medidas se han realizado en cuadraditos de aproximadamente 5 mm² en geometría *in-plane* (campo paralelo a la muestra) y *out-of-plane* (campo perpendicular a la muestra). Los contactos de indio se han colocado sobre el oro en las esquinas de cada cuadrado, y se ha utilizado la configuración van der Paw para medidas eléctricas. La corriente aplicada en todas las medidas fue de unos 50 μ A.

La resistividad de las láminas de Fe parcialmente oxidadas en función de la temperatura se muestra en la figura 6. A primera vista se observa que la resistividad se incrementa fuertemente al descender la temperatura de preparación. Esto está de acuerdo con la mayor presencia de óxido en las muestras a medida que disminuye T_S . El comportamiento de la resistividad es de carácter metálico en todas las muestras. Sin embargo, se observa un ligero aumento de ρ al descender la temperatura por debajo de 30 K, en las muestras preparadas a más baja T_S ($T_S=200$ y $T_S=170$ K); esto puede ser causado por efecto túnel intergranular.

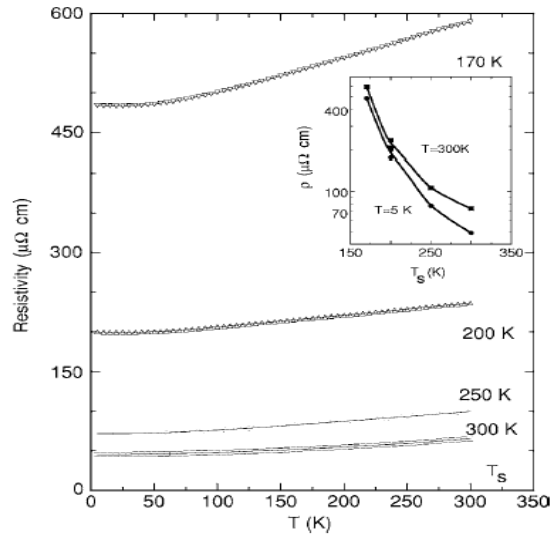


Fig. 1.5.6. Evolución de la resistividad con la temperatura para las muestras preparadas a diferentes T_S ; inset: comparativa de los valores de resistividad a 5 y 300 K en función de T_S .

Un esquema de la disposición experimental de las medidas de magnetorresistencia transversal y la resistividad Hall y un ejemplo de los resultados experimentales a 5 K se muestran en la figura 7. La resistividad decrece con el aumento del campo aplicado, y alcanza la saturación a $\sim 2 \text{ T}$. Los valores de magnetorresistencia para las láminas son menores del 1 %, observándose características típicas de la AMR. Los valores de resistividad Hall, ρ_H , aumentan cuando disminuye T_S , puesto que la resistividad de las láminas, ρ , se incrementa al descender T_S . En ambos casos, la saturación llega a campos menores para las láminas crecidas a más baja temperatura; va desde $\sim 2 \text{ T}$ (valor típico de saturación *out-of-plane* de una lámina delgada de hierro) para la muestra preparada a $T_S = 300 \text{ K}$ a $\sim 1 \text{ T}$ para la muestra preparada a $T_S = 170 \text{ K}$ mostrando un gran acuerdo con los valores de campo de saturación en las medidas magnéticas en la configuración *out-of-plane* (ver figura 8).

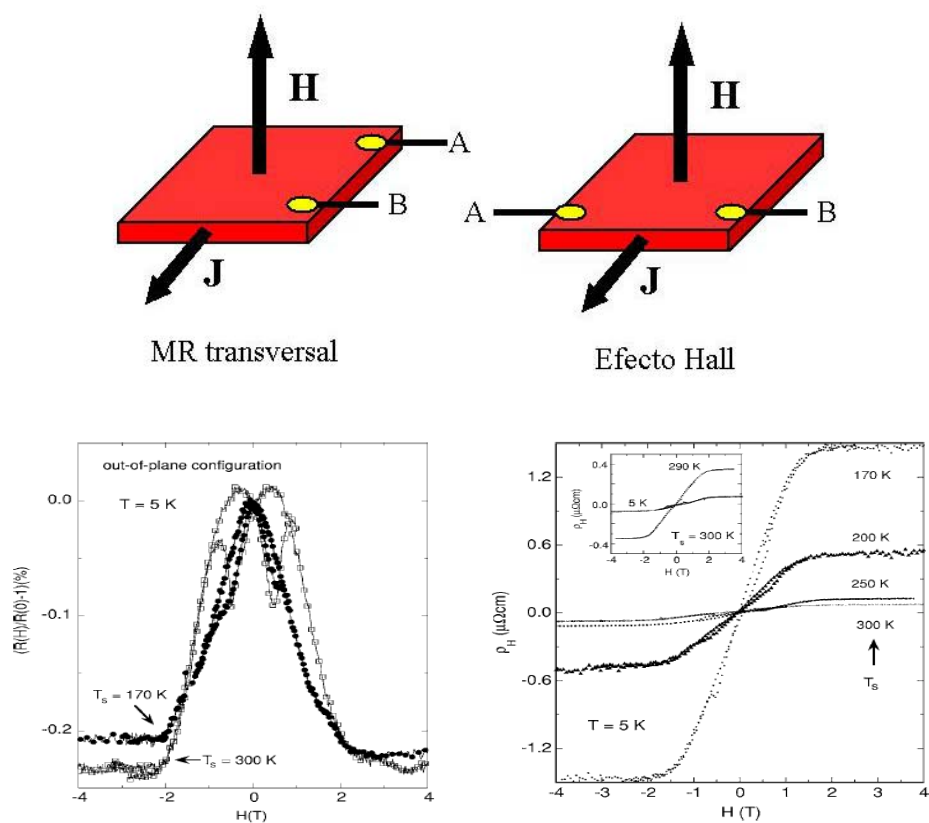


Fig. 1.5.7. Disposición experimental *out-of-plane* para medidas eléctricas de las láminas delgadas, magnetorresistencia transversal a $T=5$ K de las láminas preparadas a $T_S=300$ K y $T_S=170$ K y resistividad Hall a $T=5$ K de las láminas de Fe.

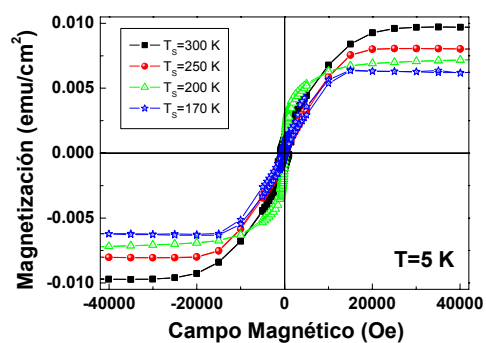


Fig. 1.5.8. Ciclos de magnetización a 5 K obtenidos en el SQUID en la configuración *out-of-plane*.

De las medidas de resistividad Hall hay otro aspecto interesante que merece destacarse. Calculando el coeficiente Hall anómalo, $R_S = \rho_H/4\pi M$, y representándolo frente a la resistividad longitudinal (para $T=5$ y 300 K), se tiene que R_S es más o menos proporcional al cuadrado de la resistividad (ver Fig. 9). Esto concuerda con el modelo de dispersión por desplazamiento lateral (*side-jump scattering*).⁹⁸ Un resumen de los resultados obtenidos aparece en la tabla V.

T_S	ρ (300 K) $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	R_S (300 K) $10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$	AMR ($\Delta\rho/\rho$ a 300 K) longitudinal
300	64	20.8	0.20
250	98	35.6	0.20
200	235	202	0.15
170	586	690	0.10

Tabla V. Resultados de las medidas de transporte de las láminas de Fe parcialmente oxidadas preparadas a distintas temperaturas de sustrato.

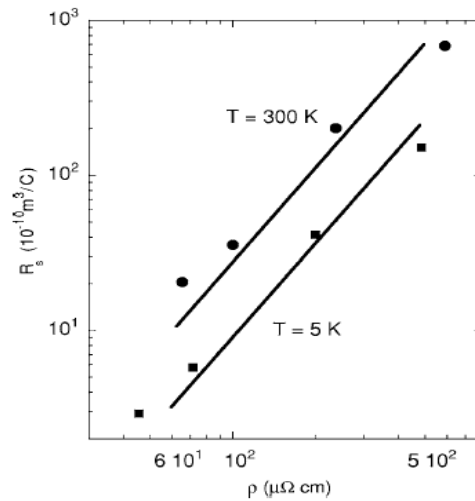


Fig. 1.5.9. Relación entre el coeficiente Hall anómalo y la resistividad longitudinal de las láminas a $T=5$ K y a $T=300$ K. Las líneas muestran la dependencia $R_S \sim \rho^2$.

Para el estudio de la magnetorresistencia anisótropa (AMR) se han realizado medidas *in-plane* en las configuraciones longitudinal y transversal. Un esquema de las configuraciones y un ejemplo de las medidas AMR para la lámina preparada a $T_S=300$ K se muestran en la figura 10. Los resultados muestran valores de AMR pequeños (~ 0.2 %; ver Fig. 10), que no varían significativamente con la temperatura. En la configuración *in-plane* diagonal (con la corriente y el campo formando un ángulo de 45°) se han obtenido variaciones en la magnetorresistencia mucho mayores, del orden del 3-4 %, como se observa en la figura 11 para la muestra preparada a $T_S=300$ K. Para algunas medidas sin tener especial cuidado en la posición de los contactos, se han obtenido magnetorresistencias de casi un 20 %, como se ve en el ejemplo de la figura 12 para la muestra preparada a $T_S=250$ K.

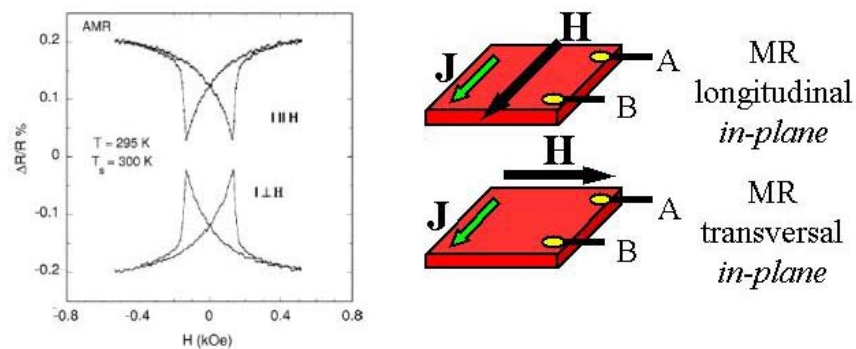


Fig. 1.5.10. Medida de magnetorresistencia longitudinal y transversal a temperatura ambiente en configuración *in-plane* de la lámina preparada a $T_S=300$ K y representación esquemática de la medida.

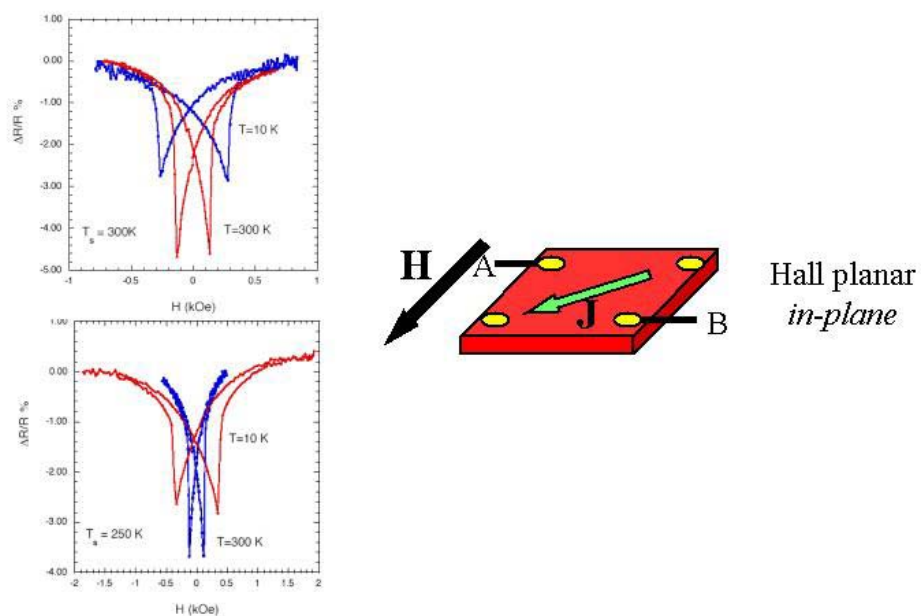


Fig. 1.5.11. Medida de magnetorresistencia diagonal en configuración *in-plane* de las muestras preparadas a $T_s=300$ K y $T_s=250$ K, y disposición experimental.

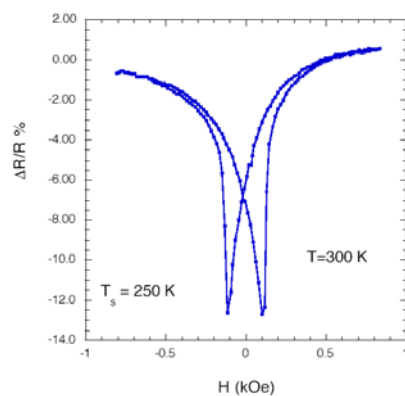


Fig. 1.5.12. Medida de magnetorresistencia en configuración *in-plane* de la muestras preparada a $T_s=250$ K.

Los picos en la MR aparecen en las situaciones de máximo desorden magnético. Esto ocurre más o menos en los valores de campo aplicado correspondientes al campo coercitivo. Representando los valores de H_C obtenidos a partir de la AMR diagonal en función de la temperatura de medida, se obtiene una evolución similar a $H_C(T) \sim -T^{1/2}$, correspondiente a un sistema de partículas no interactuantes con los ejes de anisotropía alineados en la dirección del campo magnético.³⁴ Este comportamiento está representado en la figura 12a. En la figura 12b se representan las coercitividades a $T=10$ y 300 K, mostrando un gran acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los ciclos de magnetización.

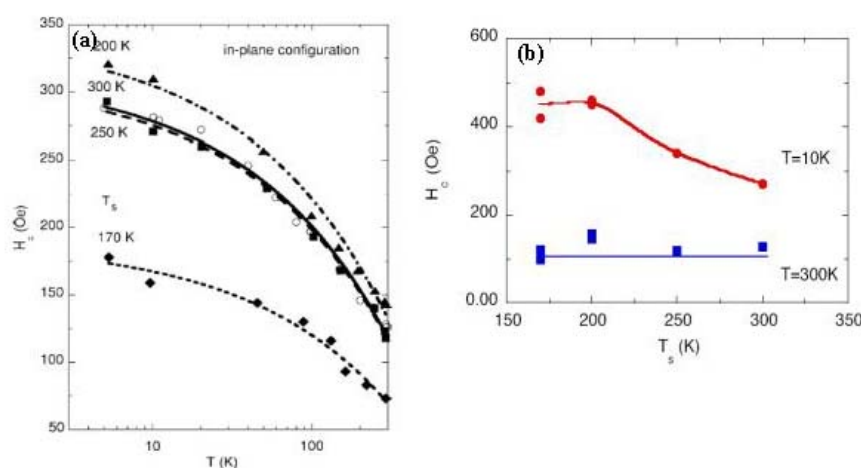


Fig. 1.5.12. (a) Evolución del campo coercitivo con la temperatura para las muestras crecidas a diferentes T_S ; (b) Coercitividades a $T=10$ y 300 K en función de la temperatura de preparación.

1.6 Resumen del capítulo 1.

Se han preparado láminas delgadas de hierro nanocristalino mediante *sputtering* con magnetrón, a diferentes temperaturas de sustrato (T_S) durante

el depósito. Las láminas han sido oxidadas mediante un proceso controlado en atmósfera de O₂ y posteriormente recubiertas con una lámina de oro para evitar la oxidación en el aire. El comportamiento magnético de las láminas depende críticamente de la temperatura de preparación. Las muestras preparadas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente presentan un comportamiento típico de lámina delgada. Sin embargo, las muestras preparadas a T_S=200 K presentan un comportamiento magnético granular. La evolución de la coercitividad con la temperatura posee una dependencia $H_C \sim T^{0.77}$, que es el observado en un sistema independiente de partículas con ejes fáciles orientados al azar. Además, las curvas magnetotérmicas ZFC-FC tienen una evolución con la temperatura que recuerda al de un sistema de partículas con una distribución de tamaños. La magnetización se reduce a medida que disminuye T_S. Por último, cabe destacar que en las muestras preparadas a T_S=200 K se observa la presencia de *exchange-bias* en los ciclos a bajas temperaturas, debido con toda seguridad a la interacción entre los granos ferromagnéticos y el óxido con comportamiento antiferromagnético que los rodea.

Se ha estudiado la microestructura de las láminas mediante dos técnicas de rayos X: XRD y EXAFS. Se observa que el tamaño promedio de los granos disminuye cuando desciende la temperatura de preparación. Debido a la policristalinidad de las muestras, se han podido estimar mediante difracción las dimensiones de los granos en direcciones distintas de la perpendicular a la lámina. Se ha elaborado un modelo geométrico, suponiendo que los granos poseen una forma alargada debido al crecimiento columnar característico en la preparación de láminas por sputtering, y se ha podido hacer una estimación de las dimensiones de los granos en la dirección paralela a la lámina. Los resultados muestran que el tamaño

promedio en la dirección perpendicular se reduce de ≈ 9 nm, para las láminas depositadas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, a ≈ 7 nm para la muestra preparada a $T_s=170$ K. En la dirección paralela se observa, sin embargo, que las dimensiones permanecen más o menos constantes, en torno a los 3-4 nm. El análisis mediante EXAFS fue realizado teniendo en cuenta la forma de los granos proporcionada por los resultados según XRD. Los resultados muestran una clara reducción del número de coordinación promedio respecto al valor del *bulk*. Mediante la elaboración de un modelo geométrico, acorde con la forma alargada de los granos cristalográficos, se han podido estimar sus dimensiones características a partir de dicho número de coordinación. Los resultados muestran un gran acuerdo con los obtenidos tras el análisis mediante XRD, correspondiendo con el diámetro de los granos columnares. Este análisis muestra que tanto la difracción de rayos X como la absorción de rayos X son técnicas válidas para calcular las dimensiones de granos nanométricos, siempre que se utilicen modelos geométricos adecuados.

Para completar el estudio estructural, se ha preparado la muestra depositada a $T_s=200$ K en la configuración *cross-section* para caracterizarla mediante microscopía electrónica de transmisión. Los resultados muestran una distribución amplia de tamaños de grano, que, tras el ajuste mediante una función log-normal, da unos tamaños promedio de ≈ 7.5 nm para la dimensión perpendicular y ≈ 5 nm para la dimensión paralela a la lámina. Estos resultados muestran un buen acuerdo con las estimaciones de los tamaños promedio obtenidas mediante las técnicas de rayos X.

Para conocer la eficacia del proceso de oxidación de las láminas delgadas de hierro, se ha realizado una caracterización composicional mediante RBS y dispersión elástica resonante no-Rutherford (NRERS). La técnica de dispersión elástica aprovecha la resonancia de la sección eficaz de la colisión entre iones de He^+ y átomos de O a una energía cinética del haz de iones de ~ 3.03 MeV. La energía utilizada para los experimentos de RBS fue de 2 MeV, y para la técnica NRERS se seleccionó un rango de energías de entre 3.04 y 3.12 MeV, con el fin de obtener una información más precisa de las concentraciones de oxígeno a niveles interiores. Los resultados obtenidos a partir del análisis simultáneo de los espectros muestran que la temperatura de preparación determina críticamente la cantidad de oxígeno presente en el interior de la lámina. Para las muestras preparadas a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente la presencia de oxígeno disminuye drásticamente a medida que se sondea en los niveles más internos de la lámina. Sin embargo, para las muestras preparadas a bajas temperaturas se observa una presencia más uniforme del oxígeno a lo largo de toda la lámina. De ahí, se puede deducir que existe una fase óxido homogénea, separando los granos metálicos observados por XRD, en toda la lámina, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de las medidas magnéticas. La mayor penetración del oxígeno puede atribuirse no sólo a la disminución de las dimensiones de grano, sino también a efectos de deformación cuando la lámina pasa de la temperatura de preparación a la temperatura ambiente. También se ha observado que el proceso de oxidación (natural o en atmósfera controlada de O_2) no varía de forma sustancial las concentraciones de oxígeno de las muestras.

La espectroscopía de fotoemisión (XPS) ha sido utilizada para determinar las componentes que forman la fase óxido de las muestras. Un

estudio detallado de los picos Fe 2p y O 1s ha revelado que la fase óxido consiste en una colección de óxidos ferrosos y férricos. La relación descompensada entre los cationes ferroso y férrico indica una no despreciable cantidad de FeO. A partir de los resultados experimentales, que sugieren una oxidación gradual de los granos cristalográficos, se ha propuesto un modelo según el cual la componente ferrosa, FeO, se sitúa en la intercara entre el óxido y los contornos de grano. Este modelo está de acuerdo con la presencia de anisotropía de canje debido al anclaje que ejercen los espines del FeO antiferromagnético sobre los del Fe ferromagnético a bajas temperaturas. La disminución del tamaño de grano y la mayor presencia de la fase óxido explican la disminución de los valores de magnetización con la reducción de T_S .

Para el estudio de las propiedades de transporte de láminas de hierro preparadas a diferentes temperaturas de sustrato se han fabricado una serie de láminas de unos 80 nm de grosor, recubiertas con una capa de SiO₂ para evitar posteriores oxidaciones. A pesar de ello, y debido a restricciones experimentales, las láminas han quedado parcialmente oxidadas en contacto con el aire. Los resultados muestran que las propiedades eléctricas dependen fuertemente de la temperatura de preparación. La resistividad aumenta incluso un orden de magnitud entre las muestras preparadas a $T_S=300$ K y $T_S=170$ K. Este aumento es atribuido al mayor grado de oxidación de las muestras preparadas a menor T_S . El incremento de la resistividad Hall anómala parece provenir de dicho aumento de la resistividad cuando disminuye T_S , siguiendo además un comportamiento $\rho_H \sim \rho^2$, asociado al mecanismo de dispersión por desplazamiento lateral (*side-jump scattering*). El efecto de magnetorresistencia anisótropa en configuración *in-plane* longitudinal y transversal es pequeño (~ 0.2 %) pero el efecto Hall planar

(con la corriente en un ángulo de 45° respecto a la dirección del campo aplicado) da una magnetorresistencia mayor del orden de un 3-4 %. Las dos también dependen fuertemente de la temperatura de preparación.

Por último, y teniendo en cuenta el conocimiento alcanzado sobre las láminas de hierro preparadas a bajas temperaturas, se pueden añadir algunas conclusiones. Se puede afirmar que las muestras preparadas a $T_S=200$ K, presentan características de un sistema granular core/shell formado por un núcleo nanocristalino de hierro metálico y rodeado por óxido de hierro. La posible interacción débil entre las partículas metálicas y entre las partículas y el óxido que las rodea parecen ser las responsables de que dichos sistemas sigan siendo magnéticos incluso a temperatura ambiente, inhibiendo el superparamagnetismo. Para dichas muestras con comportamiento granular, se observa que las dimensiones magnéticas son mayores que los tamaños de grano estimados (10-12 nm a partir de las medidas magnéticas, frente a los 7 nm obtenidos mediante las técnicas de caracterización estructural de rayos X y de microscopía). Esto puede ser debido a una no correcta elección de la constante de anisotropía del material. Para la estimación a partir de las medidas magnéticas se ha tomado como valor de K el valor típico del bulk de Fe. De acuerdo con algunos autores,^{99,100} en materiales nanoestructurados la constante de anisotropía es mayor que el valor típico del *bulk* (de hasta órdenes de magnitud por encima), debido a contribuciones provenientes de tensiones, efectos de superficie e incluso de forma de la partícula. En consecuencia, el valor de K para el bulk no sería apropiado como parámetro en partículas de hierro. También es importante tener en cuenta el efecto proporcionado por la fase óxido que rodea las partículas y que seguramente contribuye al aumento de la anisotropía. Para el caso de la lámina de $T_S=200$

K, en la que se ha observado un comportamiento granular, para las dimensiones de grano estimadas por caracterización estructural se obtendrían unos valores de la constante de anisotropía K de $3-4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, un orden de magnitud por encima del valor de bulk, que es $4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ($4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ obtenido a partir de la ecuación de la evolución de la temperatura de bloqueo con el campo, y $3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a partir de las medidas de caída de remanencia con la temperatura).

2. LÁMINAS ULTRADELGADAS DE
HIERRO PREPARADO POR
SPUTTERING SOBRE SUSTRATO A
BAJA TEMPERATURA

2.1 Preparación

El campo de las estructuras magnéticas ultradelgadas se ha convertido en una de las áreas más activas de la actual investigación en Física del Estado Sólido.¹⁰¹ Gracias a la posibilidad de fabricar láminas delgadas y multicapas de unos pocos nanómetros con gran precisión, mediante técnicas típicas de la física de superficies, el estudio de estas estructuras magnéticas ha experimentado un gran avance. No sólo ha ayudado a conocer los mecanismos físicos que explican el magnetismo y a profundizar en sus aspectos teóricos, sino que además ha conducido a la búsqueda de nuevas propiedades de los materiales con el fin de mejorar sus cualidades, como el aumento de la anisotropía mediante la obtención de nuevas estructuras cristalinas gracias al crecimiento epitaxial.^{102,103} Sin embargo, el problema del que adolecen las láminas monocristalinas en su aplicabilidad tiene que ver principalmente con la pérdida de sus propiedades con la exposición al aire. En otros aspectos se ha utilizado la reducción del grosor de la lámina para el estudio de los procesos físicos de crecimiento y nucleación de láminas delgadas,^{104,105} fenómenos de oxidación y difusión en la superficie,¹⁰⁶ así como propiedades de sistemas en el límite de percolación.^{107,108,109} De particular interés es el estudio de la interacción magnética y en general de los mecanismos de coercitividad entre láminas metálicas ferromagnéticas y entre ferromagnéticas y antiferromagnéticas^{110,111,112} Entre ellos, la anisotropía de canje que se produce en láminas formadas por un material ferromagnético y su óxido antiferromagnético.^{113,114}

El objetivo del trabajo que se expone a continuación en este capítulo no se restringe al campo de la Física de Superficies. Un aspecto novedoso e

interesante es el de la preparación (y el posterior estudio) de láminas delgadas de unos pocos nanómetros de grosor depositadas a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente. La creación de nanoestructuras a partir de la fabricación de láminas ultradelgadas a muy bajas temperaturas puede ofrecer importantes aspectos que merecen ser estudiados.

El *leit motif* de este trabajo es el efecto de los cambios de temperatura durante la preparación de las láminas de hierro a muy baja temperatura en su microestructura y propiedades físicas, observados previamente mediante microscopía electrónica de transmisión. En las micrografías obtenidas de una muestra preparada a $T_S=200$ K, y estudiada en el capítulo anterior (figura 1a), se observa que la zona de la lámina de hierro cercana a la intercara con el sustrato de silicio presenta ligeras diferencias con respecto al resto de la lámina. Las micrografías de transmisión a alta resolución (ver figura 1b) de dicha zona apoyan esta idea. A partir de un estudio de las distribuciones de tamaños de grano (representado en la figura 1c) que presenta esta zona, se ve que el tamaño en la dirección perpendicular se mantiene alrededor de los 7 nm (*out-of-plane*), mientras que el tamaño *in-plane* se encuentra ligeramente reducido (~ 4 nm) respecto del valor global obtenido en toda la muestra.

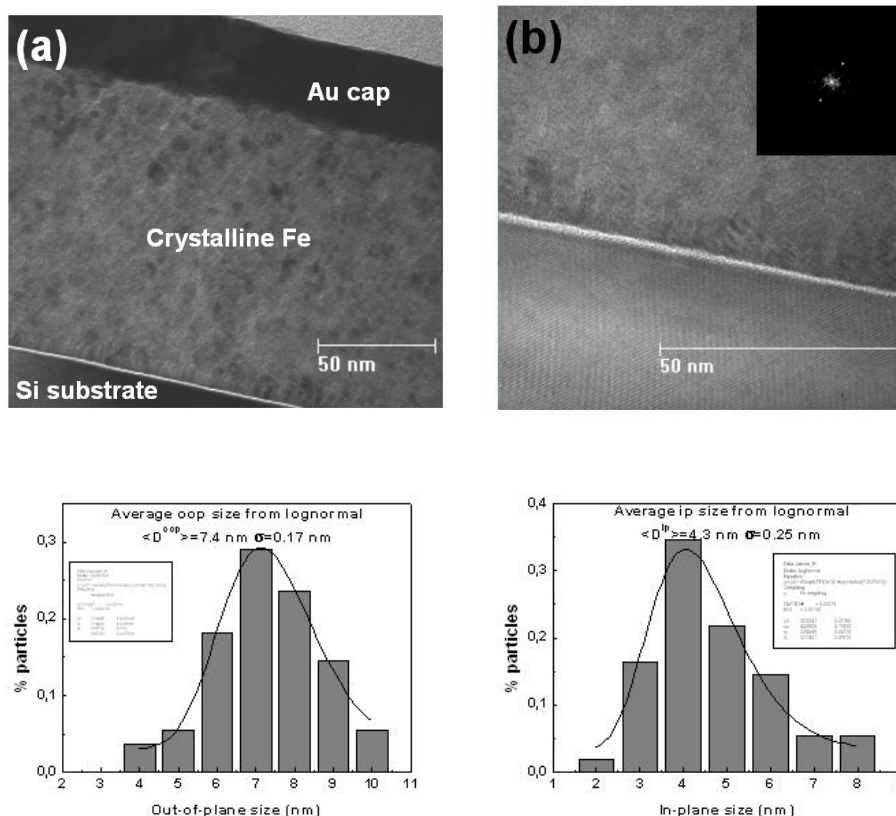


Fig. 2.1.1. (a) imagen TEM de la lámina de Fe preparada a $T_S=200$ K, (b) imagen HRTEM de la misma muestra; (c) distribución de tamaños de grano de Fe metálico en la zona cercana a la intercara con el Si.

La explicación a esta ligera variación en las dimensiones de grano está asociada a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica del hierro y el silicio,⁷⁸ provocando la separación de los granos de Fe. En el caso de láminas delgadas de un grosor del orden del tamaño de grano, la separación de los granos los asemejaría a islas. Las distintas evoluciones de dichos coeficientes de expansión con la temperatura provocan fenómenos de tensión y deformación en la lámina de hierro, resultando un ligero descenso de tamaño de partícula promedio en la zona de la intercara lámina / sustrato.

A partir del hecho de que las láminas crecen de manera diferente al principio, hasta un grosor de 6-7 nm, para luego pasar a un sistema policristalino desordenado, se ha focalizado la atención en el estudio de láminas en las que sólo se hayan crecido granos en este primer estadio. Por tanto, teniendo en cuenta el tamaño *out-of-plane* de grano, se han preparado láminas delgadas de 6 nm (para tener un grosor inferior a la dimensión promedio) a una temperatura de sustrato de $T_s=200$ K. Pero en este caso la oxidación se realizó a una temperatura menor de la temperatura de depósito. Lo que se pretende al descender la temperatura aún más es separar los granos de Fe por efectos térmicos (el hierro se contrae en mayor medida que el silicio), y así formar un sistema de partículas esferoidales magnéticas cubiertas por óxido, extendidas bidimensionalmente. El proceso está esquemáticamente representado en la figura 3.

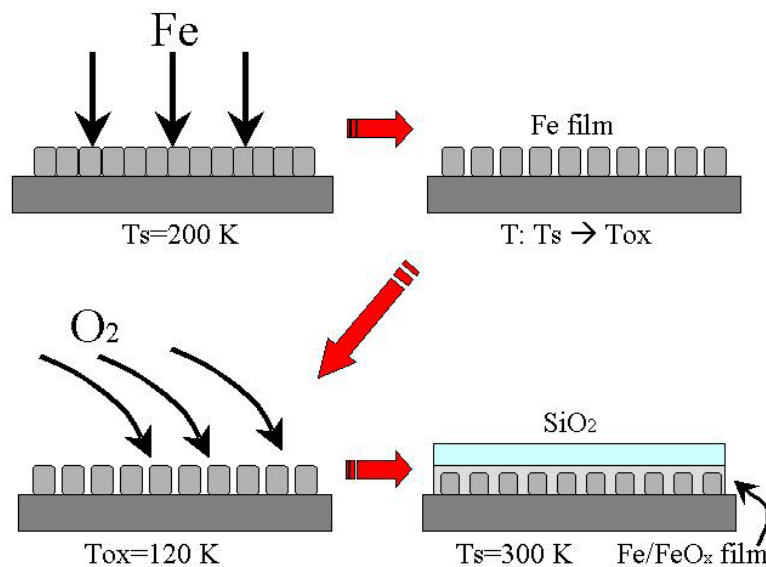


Fig 2.1.3. Proceso de preparación de láminas ultradelgadas de hierro a muy baja temperatura.

Para la preparación de las láminas ultradelgadas de hierro a bajas temperaturas se ha contado con el mismo equipo experimental que el utilizado en la preparación de las láminas análogas de ~ 100 nm del capítulo anterior. Las láminas de hierro, de 6 nm nominales, han sido fabricadas por sputtering DC con una potencia aplicada al magnetrón menor de 10 W. El crióstato está gobernado por el controlador de temperatura para seleccionar con precisión la temperatura del sustrato durante el crecimiento y la oxidación posterior de la lámina. La temperatura de preparación fue de $T_S=200$ K, mientras que la temperatura de oxidación fue de $T_{ox}=120$ K. La oxidación se ha llevado a cabo en la propia cámara, durante 5 minutos, en atmósfera pura de O_2 a una presión de $\sim 10^{-1}$ mbar. El resto de los parámetros de preparación de las láminas (presión base, presión de trabajo, potencia aplicada al magnetrón, blancos,...) es similar a lo expuesto en el capítulo 1. Posteriormente a su oxidación, las láminas han sido recubiertas con una capa de unos 4 nm nominales de SiO_2 (crecida mediante sputtering RF a una temperatura de sustrato ambiente), para evitar su oxidación posterior.

2.2 Caracterización estructural.

2.2.1 Reflectividad de rayos X (XRR)

Uno de los métodos más utilizados en la estimación del grosor de láminas delgadas a escalas nanométricas es la reflectividad de rayos X (XRR, del inglés *X-Ray Reflectivity*) o *difracción de rayos X a bajo ángulo*. La fenomenología de la técnica es idéntica a la de la difracción de rayos X a alto ángulo, con la diferencia que, en este caso, la geometría especular (es

decir, $2\omega=2\theta$) se produce con unos ángulos de la muestra y del detector más pequeños (del orden de la unidad de $^\circ$). Esta disposición produce unos vectores de transferencia entre el haz incidente y el reflejado muy pequeño ($K \ll 2\pi/a$) con lo que las distancias que se sondan en el espacio real son mucho mayores que las distancias interatómicas. La técnica está basada en las ecuaciones de Fresnel de la reflexión.¹¹⁵ En estas condiciones, las diferencias de densidad electrónica responsables de los picos de difracción de los rayos X se producen no por los planos de Bragg, sino por la superficie de la lámina delgada (intercara lámina-aire) y en la intercara lámina-sustrato. En resumen, la reflectividad de rayos X consiste en el estudio de las variaciones de intensidad de rayos X reflejada en una lámina delgada, debidas a las interferencias que se producen entre los haces reflejados en las intercaras formadas por medios con diferente densidad electrónica. Por tanto, la reflectividad de rayos X proporciona información acerca de la morfología de la superficie, del tamaño de la lámina y de la rugosidad de las intercaras.¹¹⁶

Las medidas de reflectividad de las láminas ultradelgadas se han realizado en el difractómetro de texturas Brucker mencionado en el primer capítulo. Un ejemplo se muestra en la figura 1. Un estudio somero de los máximos de difracción que aparecen en los resultados da un grosor de la capa de hierro de unos ~ 7 nm. Sin embargo, el hecho de que se trate de una bicapa y de que aparezcan dos estructuras solapadas complica el análisis. Por ello, se ha utilizado un programa de simulación que permite, además, obtener datos de densidad de las láminas y estimaciones de la rugosidad. Mediante el programa Xrealm2h (versión 2.0), desarrollado por el Dr. Neil Telling se han obtenido dichos resultados mediante el refinamiento del ajuste de los datos experimentales. Un ejemplo del análisis mediante

simulación sobre una muestra preparada a $T_s=200$ K no oxidada se representa en la figura 1. Los resultados concluyen que la lámina de hierro presenta un grosor de aproximadamente 6.6 nm, una rugosidad de 6 Å y una densidad del 80 % el valor típico del hierro. Este descenso de la densidad puede indicar que la lámina se ha oxidado ligeramente durante el proceso.

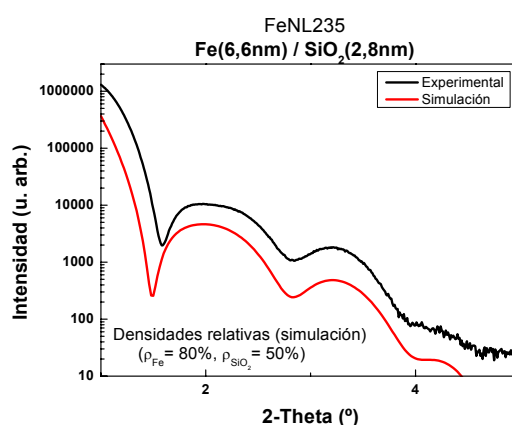


Fig. 2.2.1. Datos experimentales de la reflectividad de la muestra no oxidada, y simulación.

2.2.2 Difracción de rayos X de alta resolución

Debido a la escasa cantidad de granos cristalinos presentes en estas muestras de tan poco grosor, un difractómetro convencional no es capaz de desvelar ninguna estructura cristalográfica que permita estudiar su microestructura. Por ello, se ha recurrido a la difracción de rayos X de alta resolución con radiación sincrotrón. Además, estos experimentos tienen también como objetivo sondear el límite de detección del equipo experimental utilizado.

Los experimentos de difracción de rayos X de alta resolución han sido realizados en la línea *Spline* (Spanish line, BM25B), en el sincrotrón

ESRF. La energía de haz seleccionada fue de 14 keV, lo que supone una longitud de onda de $\lambda=0.885$ Å. El difractómetro es de 6 círculos, con geometría vertical.¹¹⁷ Además de los círculos estándar para orientar tanto la muestra como el detector, se pueden realizar movimientos adicionales con el fin de alinear la dirección normal a la superficie en direcciones preferenciales (lo que resulta útil para el estudio de monocristales y difracción de superficies, y de láminas delgadas en general). Para los experimentos de alta resolución, se ha utilizado una configuración Theta-2Theta junto con un goniómetro en el detector. Es, pues, un instrumento muy preciso que permite un diámetro de esfera de confusión de ~ 100 μm .

La figura 2 muestra un barrido $\theta-2\theta$ de una lámina preparada a $T_S=200$ K y no oxidada. Aparte de los picos del silicio monocristalino del sustrato, se observa una loma extendida alrededor de 25° . Haciendo el cálculo para la longitud de onda empleada ($\lambda=0.885$ Å), se concluye que ese pico ancho corresponde al pico (110) del Fe-bcc (que se sitúa en $2\theta=25.2^\circ$).

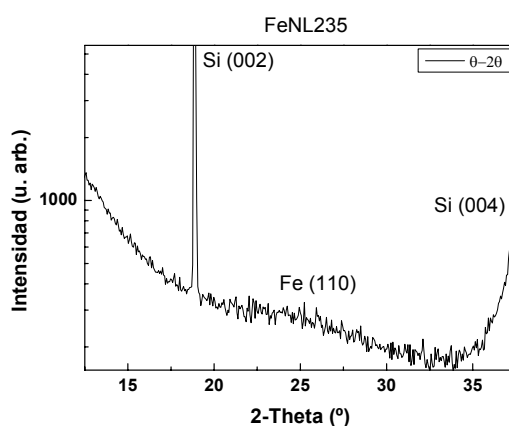


Fig. 2.2.2. Difractograma de la muestra preparada a $T_S=200$ K y no oxidada.

Se han realizado medidas específicas del pico de hierro con mayor acumulación para una mejor resolución. Se observa el pico, pero con poca relación señal/ruido para un análisis más exhaustivo, como se ve en la figura 3.

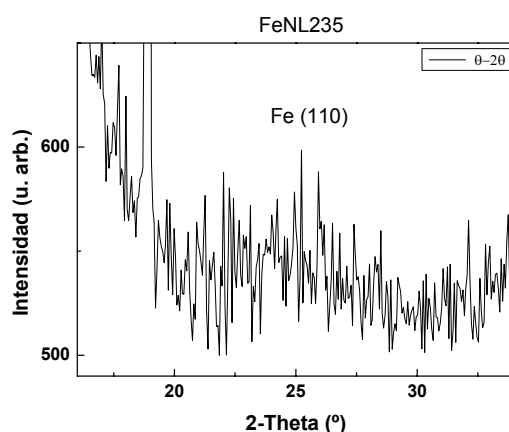


Fig. 2.2.3. Difractograma de la muestra preparada a $T_S=200$ K y no oxidada en la región donde se sitúa el pico (110) de la red bcc del hierro.

Para poder obtener más señal de la lámina, y eliminar además las contribuciones del sustrato, se han hecho medidas de difracción a ángulo rasante (GIXRD, del inglés *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) con un ángulo de incidencia de $\omega=0.75^\circ$ (ver figura 4).

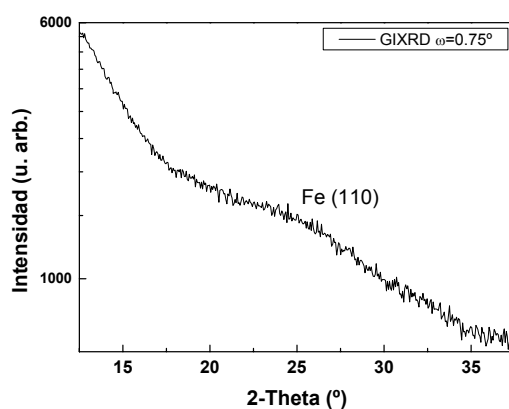


Fig. 2.2.4. Difracción a ángulo rasante de la muestra preparada a $T_S=200$ K y no oxidada.

La señal ha mejorado y el pico de hierro se ve algo más claro, con lo que se puede concluir que la lámina posee estructura cristalina. Sin embargo, la señal del pico de Fe sigue siendo muy pequeña, debido a la poca cantidad de hierro presente, aun realizando la misma operación de sustracción de fondo (como se observa en la figura 5).

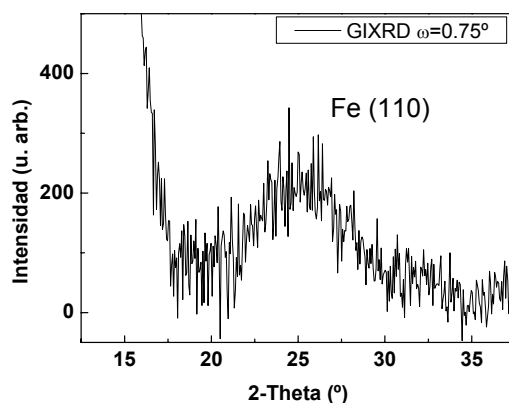


Fig. 2.2.5. Difractograma a ángulo rasante de la muestra preparada a $T_S=200$ K y no oxidada en la región donde se sitúa el pico (110) de la red bcc del hierro.

En las muestras oxidadas se encuentra que el pico de hierro no está presente en los difractogramas, con lo que se deduce que la oxidación ha reducido las dimensiones de grano cristalino hasta hacer no visible la microestructura del hierro metálico (figura 6).

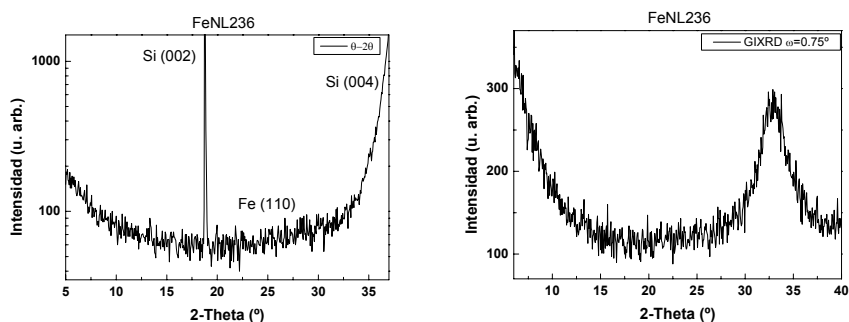


Fig. 2.2.6. Difractogramas a alto ángulo y a ángulo rasante de la muestra preparada a $T_S=200$ K y oxidada a $T_{ox}=120$ K.

Finalmente, se puede concluir que las láminas de hierro de pocos nanómetros preparadas a $T_S=200$ K siguen presentando una estructura policristalina, con cierta textura (110), pero la señal es muy débil para permitir un análisis pormenorizado de su microestructura.

2.3 Propiedades magnéticas.

2.3.1 Ciclos de magnetización

En la figura 1 se representan los ciclos de magnetización a diferentes temperaturas de dos muestras preparadas a $T_S=200$ K, una no oxidada y la otra oxidada a una temperatura de $T_{ox}=120$ K. Las medidas han sido realizadas en el magnetómetro SQUID, y en ambos casos el campo aplicado es paralelo al plano de la lámina (configuración *in-plane*).

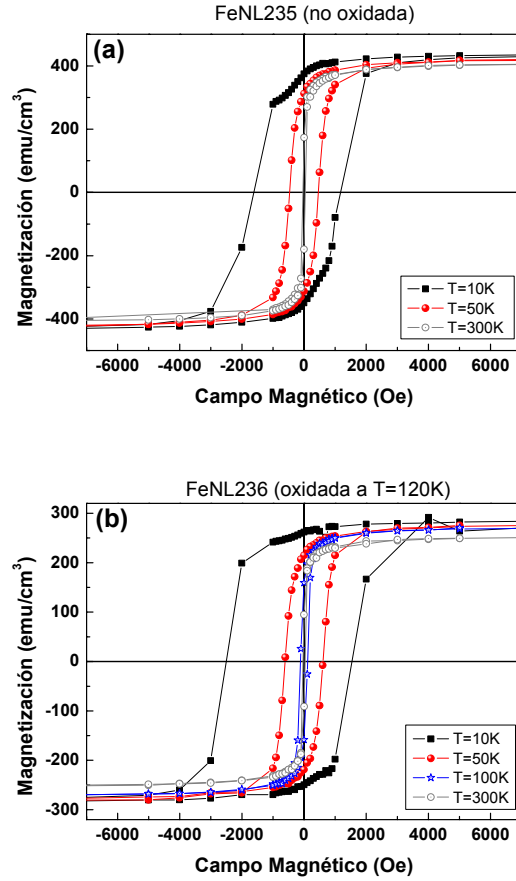


Fig. 2.3.1. Ciclos de magnetización de las láminas ultradelgadas a diferentes temperaturas; (a) lámina sin oxidar, (b) lámina oxidada controladamente a $T_{ox}=120$ K.

A simple vista se observa el efecto de la presencia de la fase óxido en las isothermas. La muestra oxidada presenta desplazamiento de canje a $T=10$ K, con un valor apreciable ($H_E=500$ Oe). Además, posee una forma más cuadrada que su análoga no oxidada, presentando mayor coercitividad ($H_C=2020$ Oe) y mayor remanencia, en concordancia con la mejora de la estabilidad magnética que proporciona la presencia de la fase óxido de hierro antiferromagnética. Estos valores de anisotropía (coercitividad y desplazamiento de canje) son mucho mayores que los valores obtenidos en 124

las muestras de 100 nm y oxidadas a temperatura ambiente, lo que supone una mejora del *exchange bias* con esta menor temperatura de oxidación. Una comparación de los campos coercitivos a diferentes temperaturas se muestra en la figura 2.

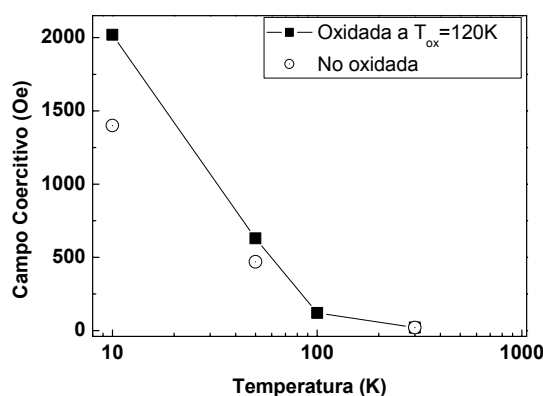


Fig. 2.3.2. Coercitividad a diferentes temperaturas de las láminas ultradelgadas.

Sin embargo, se encuentra que la lámina que no había sido oxidada presenta también *exchange bias*, aunque con un valor sensiblemente menor ($H_E=200$ Oe a 10 K), lo que indica que la lámina de hierro se ha oxidado en algún momento de la preparación. Algo que apoya esta idea es el hecho de que la remanencia y la coercitividad se ven mejoradas en los ciclos *field-cooled* (esto es, cuando se baja la temperatura con un campo aplicado saturante de 20 kOe) respecto de los ciclos *zero-field-cooled* (ver Fig. 3), confirmando la idea de una ligera oxidación no intencionada, que está de acuerdo con el análisis mediante reflectividad de rayos X del apartado anterior.

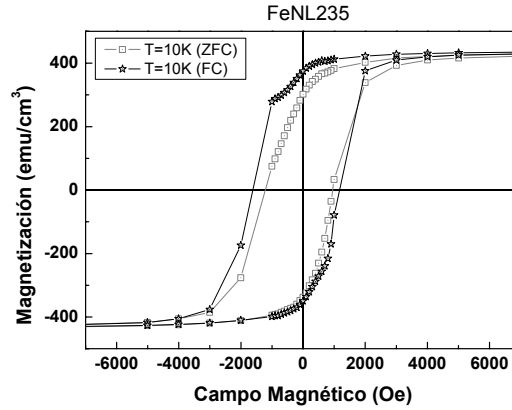


Fig 2.3.3. Ciclos de magnetización a $T=10$ K de la muestra no oxidada, cuando se ha bajado la temperatura con campo aplicado (FC) y sin campo aplicado (ZFC).

El incremento de la magnitud de la coercitividad y del desplazamiento de canje está relacionado con el proceso de preparación de la lámina (sobre todo, en el proceso de oxidación). El hecho de someter a la lámina de hierro recién depositada a una temperatura menor (como en este caso, $T_{\text{ox}}=120$ K) provoca la separación de los granos cristalinos de la lámina, debido a la diferencia en la evolución de los coeficientes de expansión térmica del hierro y del silicio. Esto proporciona una mejor entrada del oxígeno entre las fronteras de grano, con lo que la fase óxido queda rodeando de forma más efectiva a dichos granos. El *exchange bias* aparece también en medidas con el campo aplicado perpendicular al plano de la lámina (configuración *out-of-plane*), como se observa en la figura 4. El efecto de esta fuerte anisotropía de canje hace que la evolución de la coercitividad no se pueda ajustar con precisión al comportamiento de un sistema de partículas según el modelo de Bean y Livingstone ($H_C \sim T^{0.5}$)³⁴ o de Pfeiffer y Schüppel ($H_C \sim T^{0.77}$)³³ como en el caso anterior para láminas granulares de 100 nm.

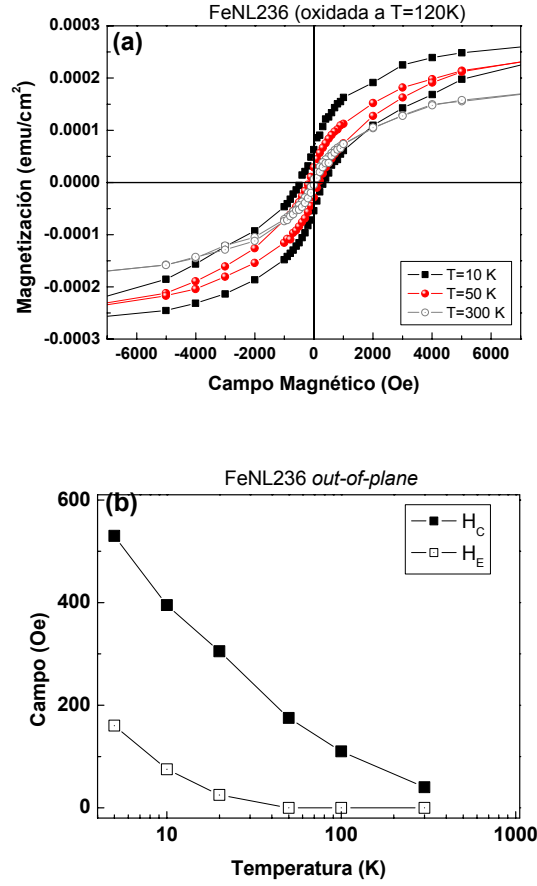


Fig. 2.3.4. (a) Ciclos de magnetización *out-of-plane* de la lámina oxidada a $T_{ox}=120$ K a distintas temperaturas; (b) Evolución de la coercitividad y del *exchange bias* en la configuración *out-of-plane* con la temperatura.

Observando los valores de la magnetización, se ve que la muestra oxidada presenta unos valores ligeramente menores, debido al aumento de la región de óxido de hierro. La muestra oxidada tiene un valor a baja temperatura de aproximadamente unos 350 emu/cm³, esto es, menos de un cuarto del valor del bulk ($\sim 0.5\mu_B/\text{át}$ estimado frente a los $\sim 2.2\mu_B/\text{át}$ del bulk). Para la muestra no oxidada, la magnetización de saturación a 10 K es

de unos 440 emu/cm^3 (25,4% del bulk, es decir, unos $\sim 0.56\mu_B/\text{át}$). Esto supondría, para granos no oxidados y suponiendo que los átomos de superficie no contribuyen a la magnetización por efectos de superficie o *spin canting*, que el tamaño promedio de los granos sería de unos $\sim 4 \text{ nm}$, en concordancia con la dimensión *in-plane* promedio estimada en el primer apartado para los granos pertenecientes a las muestras preparadas a $T_S=200 \text{ K}$ en la región cercana a la intercara lámina/sustrato.

2.3.2 Curvas magnetotérmicas

Con el fin de profundizar en el estudio del comportamiento magnético de las láminas ultradelgadas, se han realizado medidas magnetotérmicas. Las curvas de enfriamiento sin campo – enfriamiento con campo aplicado (*zero field cooling – field cooling: ZFC-FC*) se han llevado a cabo mediante el mismo protocolo explicado en el Capítulo 1 para las láminas de 100 nm .

En la figura 5 se representan las curvas ZFC-FC de dos muestras, una sin oxidar y la otra oxidada a $T_{ox}=120 \text{ K}$, medidas con diferentes campos aplicados (en la dirección del plano de la lámina). A primera vista se observa que ambos sistemas son ferromagnéticos, pues conservan valores de la magnetización casi constantes, incluso por encima de la temperatura ambiente. Este comportamiento ferromagnético es similar al de los sistemas granulares estudiados en el primer capítulo, y es debido a las interacciones (dipolares o de canje) entre los granos metálicos, y entre ellos y las regiones de óxido.^{29,47}

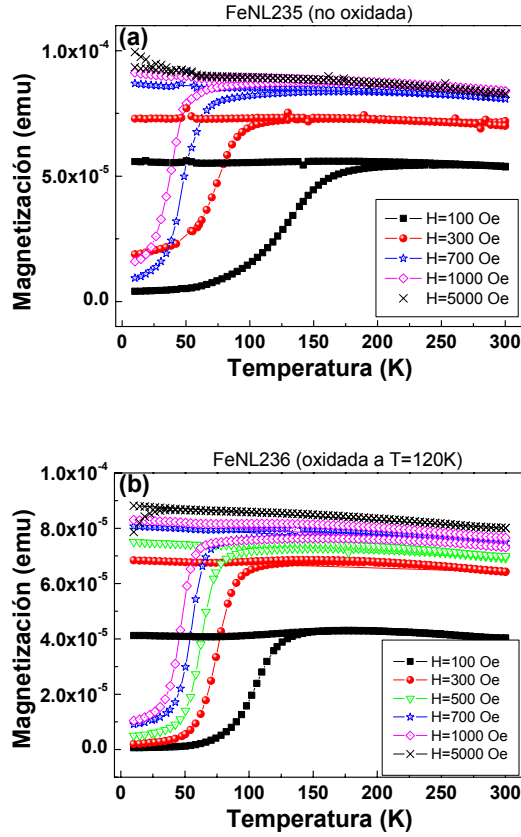


Fig. 2.3.5. Curvas ZFC-FC de las láminas ultradelgadas (a) no oxidadas; y (b) oxidadas a $T_{\text{ox}}=120\text{ K}$.

Al igual que en las muestras granulares crecidas a $T_S=200\text{ K}$ del Capítulo 1, las curvas ZFC presentan una fuerte dependencia con la temperatura. Pero en este caso, se observa que el incremento de la magnetización es mucho más pronunciado que en las láminas de 100 nm preparadas a la misma temperatura. Esto tiene su explicación en que la distribución de tamaños de partícula, y por tanto la distribución de temperaturas de bloqueo, es mucho más estrecha en el caso de estas láminas que presentan un grosor similar al tamaño promedio de grano.

La dispersión del sistema se observa en la derivada de las curvas ZFC que aparecen en la figura 6. Los picos correspondientes a las temperaturas de bloqueo de las partículas a diferentes campos son estrechos, debido a la también estrecha distribución de tamaños de grano de nuestras láminas.

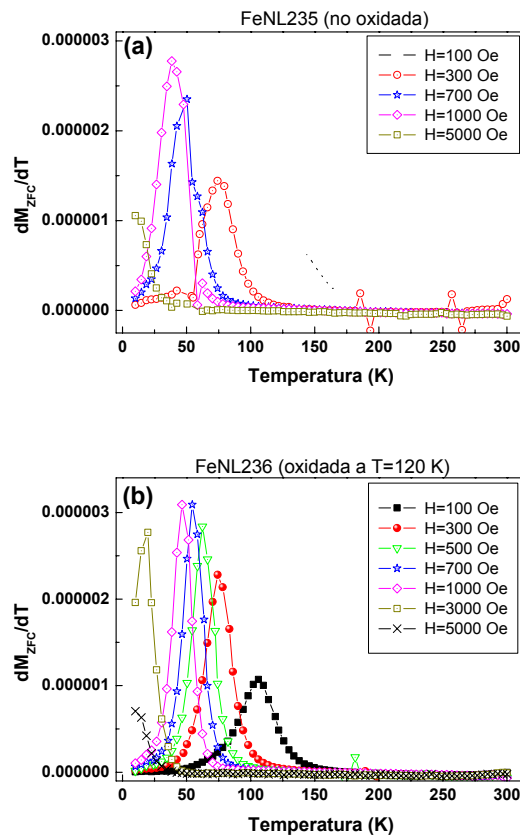


Fig. 2.3.6. Derivadas de las curvas de la figura 5 con respecto a la temperatura para las muestras (a) no oxidada intencionadamente, y (b) oxidada a $T_{ox}=120$ K.

La evolución de los máximos de dichos picos aparece en la figura 7. Al contrario que en el caso de los sistemas granulares del capítulo 1, las

láminas no parecen seguir el comportamiento magnético de un sistema de partículas según la dependencia $H^{3/2}$ (tampoco la dependencia de Néel, $T_B \sim H^2$). Sin embargo, se observa una evolución similar a $T_B \sim H^{2/3}$ en un cierto rango de campos aplicados (de $H > 100$ Oe a $H < 2000$ Oe), en algunos sistemas de partículas débilmente interactuantes que presentan un comportamiento análogo a sistemas de tipo vidrio de espín.^{42,44,59,118}

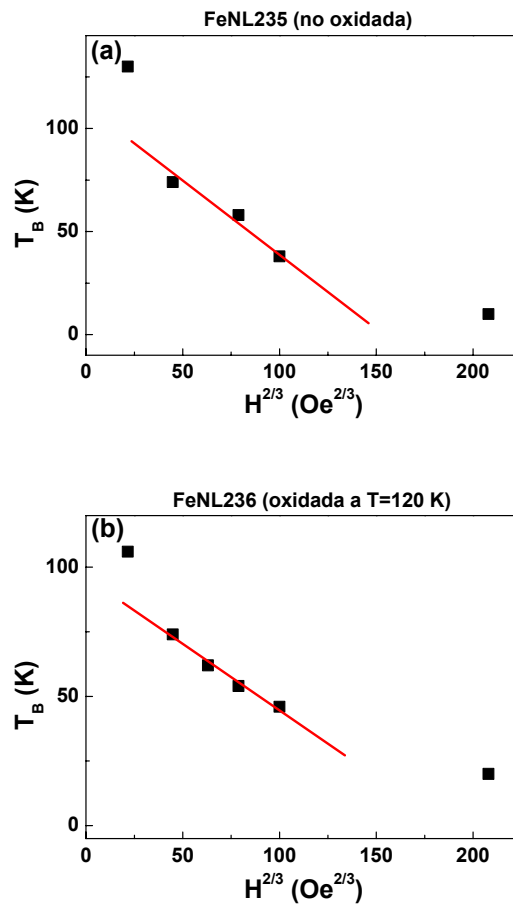


Fig. 2.3.7. Evolución de los máximos de las distribuciones de temperaturas de bloqueo a distintos campos para las muestras (a) no oxidada intencionadamente, y (b) oxidada a $T=120$ K.

Las curvas de remanencia TRM, realizadas de forma análoga a los experimentos en las láminas delgadas de 100 nm, se muestran en la figura 8 (para campos bajos; $H=700$ Oe, y para campos altos; $H=25$ kOe).

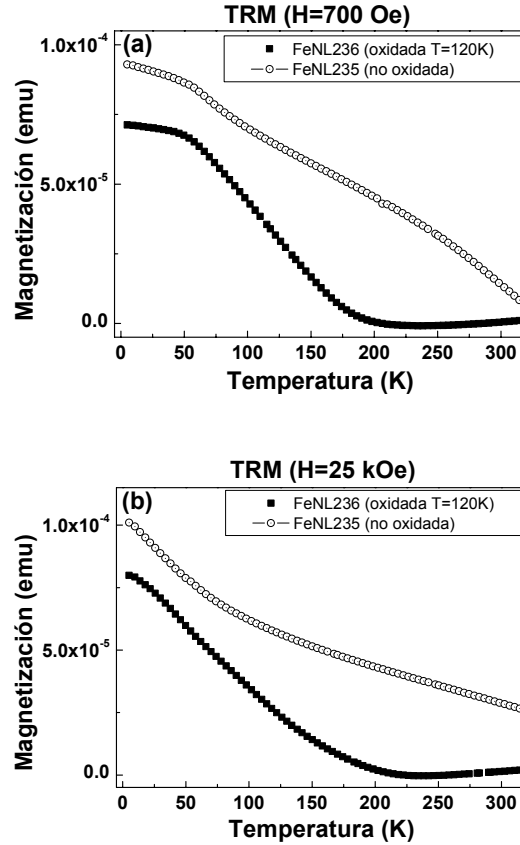


Fig. 2.3.8. Curvas TRM a (a) $H=700$ Oe y (b) $H=25$ kOe de las muestras no oxidada y oxidada a $T_{ox}=120$ K.

En ambos casos se observa un comportamiento muy interesante. La remanencia de la lámina oxidada cae con relativa rapidez, llegando a cero en $T \approx 200$ K, lo que asemeja al comportamiento de un sistema de partículas. Sin embargo, para la lámina no oxidada la evolución de la remanencia con la temperatura es visiblemente distinta. La remanencia disminuye con el

incremento de la temperatura, pero tiende a resistirse a caer drásticamente, descendiendo progresivamente en todo el rango de medida (incluso para $T > 300$ K). La curva TRM representa la contribución de los espines que, una vez sustraído el campo, permanecen orientados en la dirección del campo aplicado. Por tanto, una explicación plausible sería que los granos tienden a mantener su estado de magnetización por interacciones entre ellos, ya que la distancia, al no haber región de óxido por medio, es mínima (la de una dislocación cristalográfica). El óxido entre los granos de hierro, en el caso de la muestra oxidada, provoca el desacoplamiento magnético de los granos.

2.4 Caracterización magnética y composicional. Dicroísmo magnético (XMCD).

Para ahondar en el conocimiento de las propiedades magnéticas de las láminas ultradelgadas, se han realizado experimentos de dicroísmo magnético en los bordes de absorción $L_{2,3}$ del hierro. Dichos experimentos se han realizado en la línea 5.1 del sincrotrón SRS de Daresbury, en colaboración con el personal de dicha línea: los doctores Neil D. Telling y Gerrit van der Laan.

El dicroísmo magnético circular de rayos X (XMCD, del inglés *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) en los bordes $L_{2,3}$ de los metales de transición es una herramienta ampliamente utilizada para el estudio de la simetría local y de los momentos magnéticos de los iones del metal en materiales ferro- y ferrimagnéticos. La señal dicroica es la diferencia entre las secciones eficaces de absorción para rayos X polarizados circularmente a derechas o a izquierdas en presencia de un campo magnético externo aplicado en la dirección del vector de propagación de la luz. Si se denomina

a σ^{\uparrow} (resp. σ^{\downarrow}) como la sección eficaz de absorción cuando el campo es paralelo (resp. antiparalelo), los espectros dicróicos resultan de la diferencia entre ambas absorciones (un efecto análogo se observa para las variaciones de polarización, con campo constante):

$$\sigma_{XMCD} = \sigma^{\downarrow} - \sigma^{\uparrow} \quad [2.1]$$

Las medidas se realizaron con radiación sincrotrón, emitida por un ondulator de manera que la luz incidente sobre la muestra está polarizada circularmente siempre en el mismo sentido. El campo magnético aplicado (de 0.6 T) está creado por un octupolo, lo que permite una gran precisión en la dirección del campo. Al hacer los barridos de energía a través de los bordes $L_{2,3}$, se han realizado medidas a campos alternantes para cada punto-energía del espectro; el obtener dos datos a campos opuestos para una misma energía es mejor que hacer dos barridos de energía con un campo constante; se evitan efectos de un posible pequeño desplazamiento de la energía entre los dos barridos. Los datos experimentales han sido obtenidos mediante emisión total de electrones (*total electron yield*, TEY).

Se han realizado medidas de XAS y XMCD en el rango de energías de los bordes $L_{2,3}$ para la muestra oxidada a $T_{ox}=120$ K, para poder determinar qué compuestos (hierro metálico y óxidos de hierro) contribuyen a la magnetización de la muestra. Los espectros de absorción XAS están determinados por las transiciones dipolares $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ desde los niveles internos 2p hasta los estados 3d vacíos. Debido a las importantes interacciones coulombianas entre ambos niveles, estos espectros dependen de la estructura electrónica. Además, las configuraciones iniciales d^n se desdoblan por efectos de campo cristalino ejercido por el entorno local,

determinando incluso estados de alto-espín y bajo-espín. Así pues, tanto el entorno local como la magnitud del campo cristalino influyen en gran medida en la estructura de los espectros XAS (como se puede observar en las gráficas de la figura 1a para el caso del Fe en las simetrías octaédrica (O_h) y tetraédrica (T_d), estudiadas detenidamente por van der Laan y Kirkman).¹¹⁹ En la figura 1b se muestran los espectros de absorción obtenidos a $T=300$ K y $T=25$ K, en los que se pueden observar que los datos experimentales parecen presentar contribuciones de distintos espectros XAS, dominando las contribuciones metálica y la configuración Fe- d^6 correspondiente al estado Fe^{2+} , en simetría octaédrica y campos cristalinos moderados.

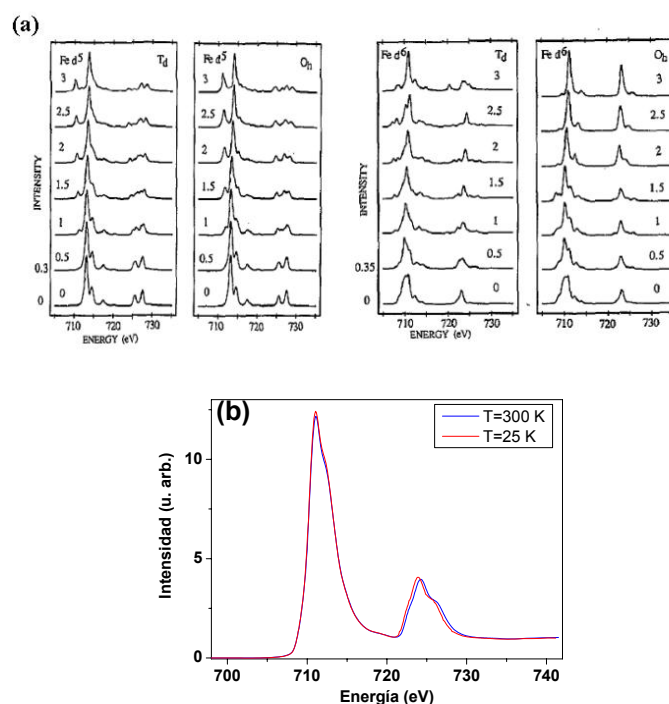


Fig. 2.4.1. (a) Espectros XAS del Fe para las configuraciones d^5 y d^6 en las simetrías tetraédrica (T_d) y octaédrica (O_h), a diferentes intensidades de campo cristalino (a partir de van der Laan y Kirkman); (b) Espectros de absorción obtenidos a $T=300$ K y $T=25$ K de la muestra oxidada a 120 K.

La figura 2 muestra los espectros de absorción y las señales dicroicas obtenidas a temperatura ambiente y a baja temperatura ($T=25$ K). Tanto la presencia de un ensanche en la señal de absorción a energías mayores, como la forma de la señal dicroica, sugieren una importante cantidad de óxido de hierro en la muestra.

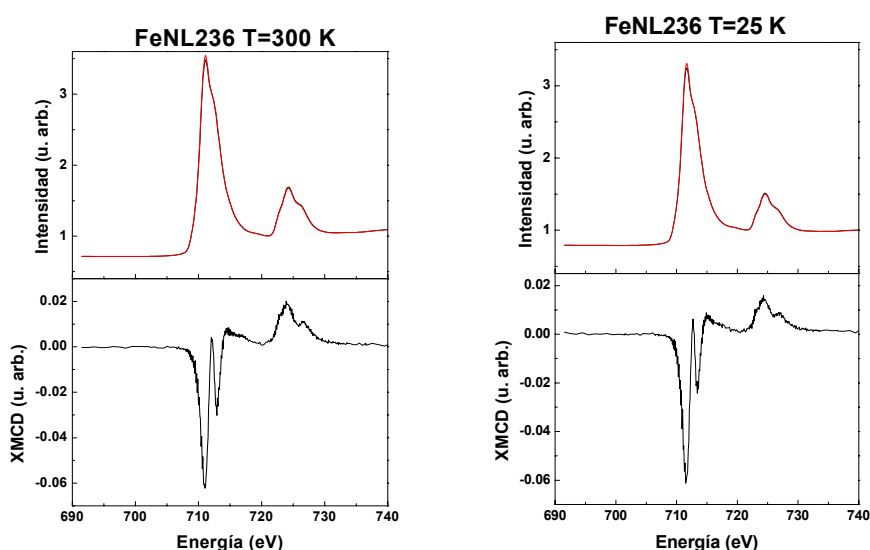


Fig. 2.4.2. Espectros de absorción y señales dicroicas obtenidas a (a) $T=300$ K y (b) $T=25$ K de la muestra oxidada a 120 K.

Realizando un estudio preliminar comparativo de las señales dicroicas se observa que ambas son muy similares, con una fuerte presencia de óxido (principalmente Fe_3O_4). Con el fin de cuantificar las diferentes contribuciones a la magnetización, debido al hierro metálico y a los óxidos presentes, se ha realizado un ajuste de los datos basándose en una combinación lineal de una serie de señales XMCD de referencia.¹²⁰ Para ello se han utilizado espectros de referencia de tres componentes: hierro

metálico (α -Fe) y los óxidos magnéticos Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ver figura 3). Las curvas de ajuste han sido calculadas de esta forma:

$$XMCD_{Fit} = \mathbf{a} \times XMCD_{\alpha\text{-Fe}} + \mathbf{b} \times XMCD_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \mathbf{c} \times XMCD_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \quad [2.2]$$

donde **a**, **b** y **c** son los parámetros de ajuste que permiten cuantificar las contribuciones magnéticas de cada fase a la señal total. A partir del ajuste realizado (Fig. 4), se han obtenido unos porcentajes de la contribución de cada fase que aparecen en la tabla I. El ajuste determina que las proporciones de cada fase son prácticamente las mismas a temperatura ambiente y a baja temperatura, lo que no es extraño, teniendo en cuenta que a esos campos, la curva ZFC presenta ya valores cercanos a la saturación. Las altas proporciones de fase óxido son debidas probablemente a que la profundidad que se sondea en el experimento es de unos pocos nanómetros por debajo del recubrimiento de SiO_2 , resultando que no toda la parte metálica de la lámina contribuye a la señal dicroica.

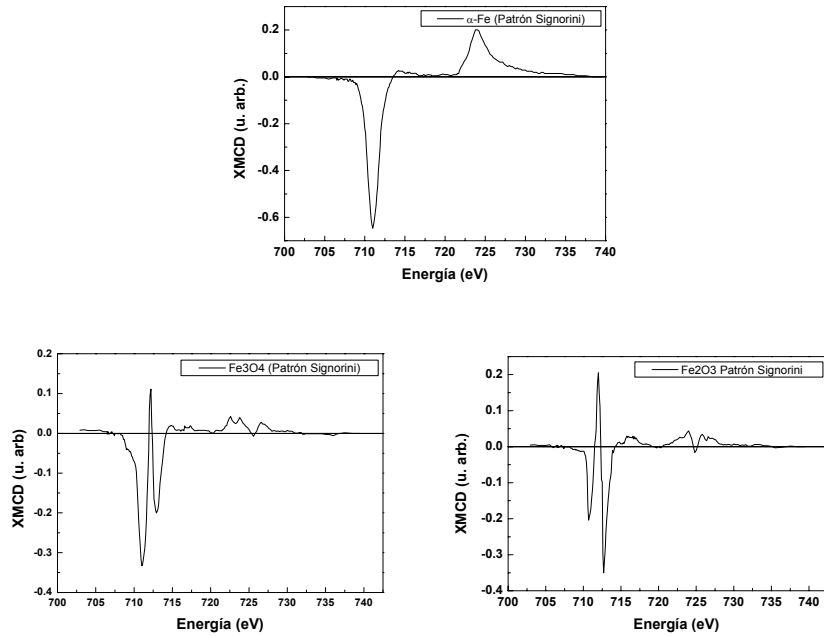


Fig. 2.4.3. Patrones de referencia de señal dicroica del hierro metálico y de óxidos de hierro

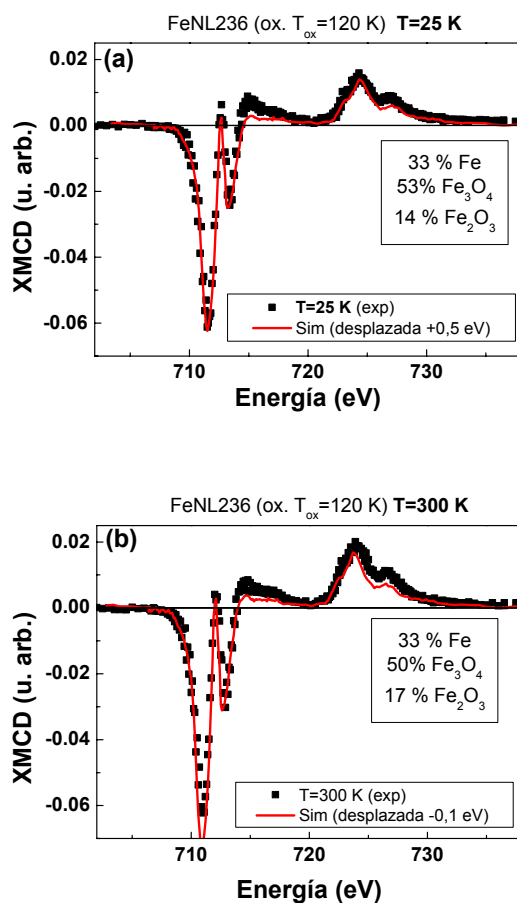


Fig. 2.4.4. Señales dicroicas a (a) $T=25$ y (b) $T=300$ K, y sus respectivos ajustes, de la muestra oxidada a 120 K.

Temperatura	α -Fe (%)	Fe_3O_4 (%)	γ - Fe_2O_3 (%)
300 K	33	53	14
25 K	33	50	17

Tabla I: Contribuciones a la magnetización (en %) de las diferentes componentes que constituyen la muestra de Fe preparada a $T_s=200$ K y oxidada a 120 K.

La mayor parte de la fase óxido que contribuye al magnetismo de la muestra es Fe_3O_4 . Esto está de acuerdo con la idea de una importante

proporción de Fe_3O_4 en la fase óxido en las muestras crecidas a la misma T_S del capítulo 1. Además, aparece una pequeña contribución de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin la cual las señales dicroicas no podrían ajustarse correctamente.

2.5 Propiedades de transporte: C-SFM.

Para conocer las propiedades eléctricas de estas láminas ultradelgadas, es interesante revelar su naturaleza conductora a escala nanométrica. Para ello, se han realizado medidas de conductividad en la nanoescala utilizando el microscopio de fuerzas atómicas (C-SFM, del inglés *conductive scanning force microscopy*). Esta técnica proporciona información de la distribución de la conductividad local, resultando muy eficaz para el estudio de los mecanismos de transporte en conjuntos de nanopartículas y de nanocristales con incluso alta resistividad.^{121,122} El C-SFM utiliza una punta conductora para medir simultáneamente la topografía y la distribución espacial de las características I - V locales. Este trabajo ha sido realizado en colaboración con la Prof. Carmen Ocal y la Dra. Carmen Munuera del ICMM.

Para realizar el experimento, se han preparado *ex professo* dos láminas de hierro de 6 nm a temperaturas de $T_S=300$ K y $T_S=200$ K, que no han sido recubiertas con la habitual capa de SiO_2 . Esto permite un contacto directo del cantilever con la superficie de la lámina. Además, el sustrato utilizado para depositar el hierro es un Si monocristalino fuertemente dopado, lo que hace que tenga una conductividad grande (la resistividad de las obleas es menor de $0.2 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$). Esto sirve para facilitar las medidas eléctricas, pues permite establecer diferencias de potencial entre el sustrato

y el cantilever. La disposición experimental viene representada de forma esquemática en la figura 1.

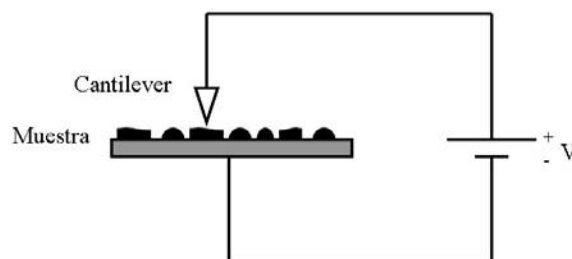


Fig. 2.5.1. Esquema de la configuración experimental del experimento de medidas eléctricas mediante AFM.

Un ejemplo de las imágenes de topografía obtenidas para la lámina preparada a $T_S=300$ K y $T_S=200$ K se muestra en la figura 2. Para la muestra preparada a $T_S=300$ K se observa el crecimiento en islas de la lámina en el que los granos que conforman la lámina cubren todo el sustrato de silicio. Se trata, por tanto, de un crecimiento uniforme. Sin embargo, en la muestra depositada a $T_S=200$ K se observa un comportamiento muy distinto.

La topografía de la muestra preparada *ad hoc* a una temperatura $T_S=200$ K para ser analizada mediante AFM se muestra en las imágenes 2c y 2d. A primera vista (Fig. 2c) parece tratarse de un sistema percolado, sobre zonas importantes más homogéneas, que se identifican como el sustrato de Si. Un mayor aumento (Fig. 2d) muestra una estructura muy interesante. La lámina de hierro crecida a baja temperatura muestra una estructura similar a una morfología “*dendrítica*”, formada por pequeñas cadenas unidas entre sí de granos interconectados. La morfología que presenta esta lámina recuerda a la obtenida en los depósitos de láminas ultradelgadas (la mayor parte de los trabajos utilizando la técnica PLD y

analizadas mediante STM) en el régimen de crecimiento de islas (*island growth regime*) y formada mediante procesos de autoorganización de agregados depositados en condiciones fuera del equilibrio térmico.^{123,124,125} Dichas cadenas formadas por granos de hierro y, según la topografía, parecen distinguirse 2 tamaños: los granos más grandes (en colores claros) de aproximadamente 20 nm, y los granos más pequeños, que conforman las cadenas de unos 5 nm. La rugosidad estimada en las cadenas es de unos 0.5 nm, en concordancia con las estimaciones obtenidas mediante XRR.

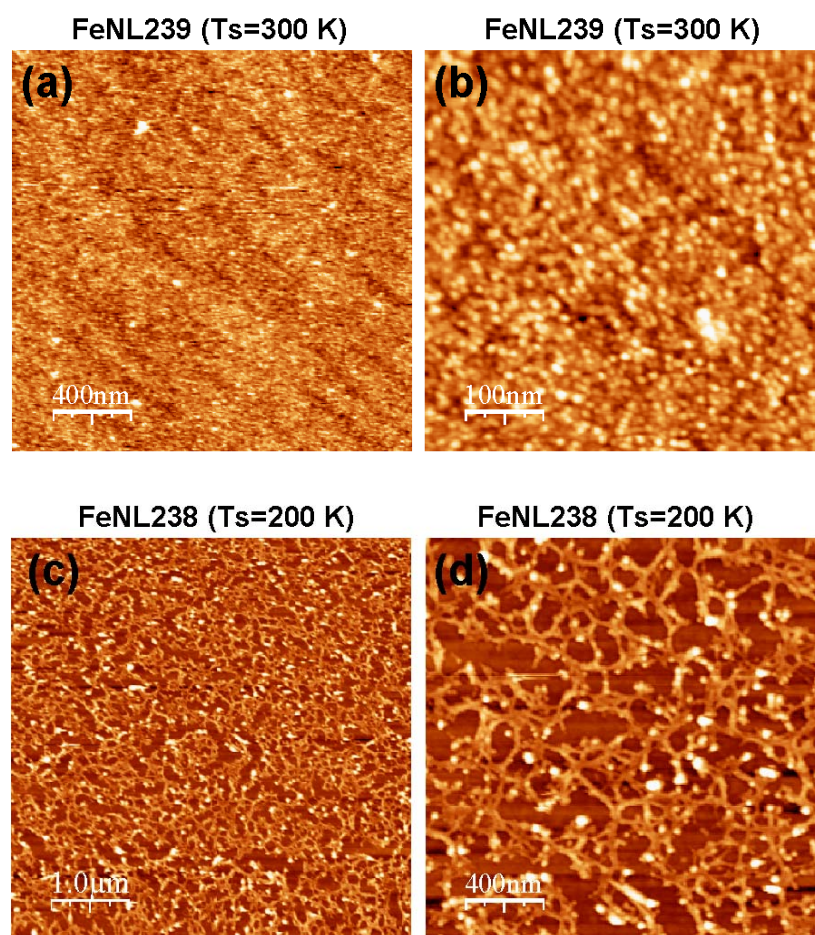


Fig. 2.5.2. Imágenes AFM de la lámina de hierro de 6 nm preparada a (a) y (b) $T_s = 300$ K y (c) y (d) $T_s = 200$ K.

En distintas zonas, se han realizado medidas eléctricas mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el cantilever y el sustrato. El objetivo es obtener un mapa de conductividades. Las regiones claras en las imágenes de corrientes positivas indican alta conductividad, y las regiones más oscuras, baja conductividad (viceversa para el caso de corrientes negativas).

Una imagen de topografía con su respectivo mapa de conductividades de la lámina preparada a $T_S=300$ K aparecen en la figura 3. El voltaje aplicado para la obtención del mapa de conductividades ha sido de -150 mV. La resolución es ligeramente menor debido a la punta conductora. En ella se muestran zonas oscuras con un claro comportamiento metálico repartidas por toda la muestra, y que corresponden con los granos cristalográficos de hierro metálico de la lámina. Las zonas en tonos claros e intermedios, que son menos conductoras, desvelan las áreas en las que el hierro se presenta oxidado.

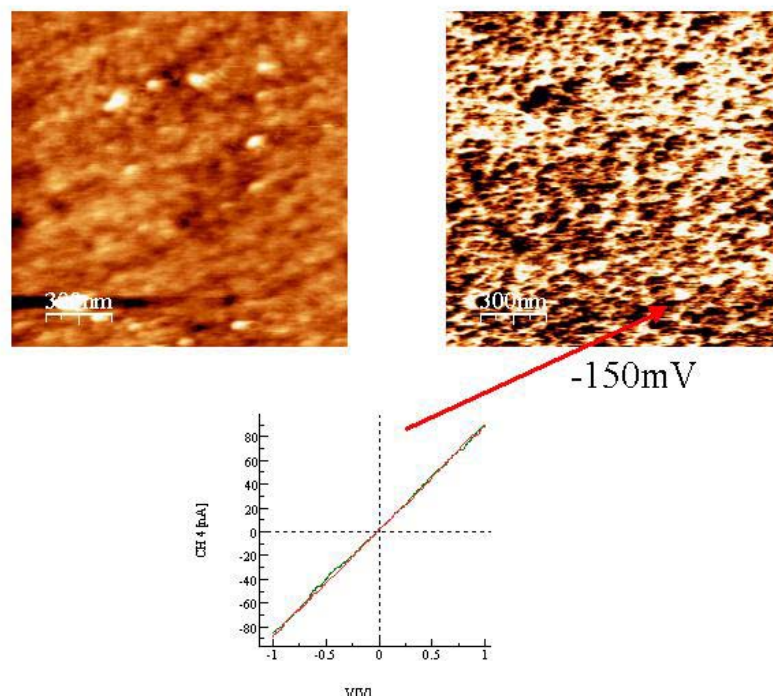


Fig. 2.5.3. Topografía y mapa de conductividades a partir de medidas eléctricas realizadas por AFM de la muestra preparada a $T_S=300$ K.

La muestra preparada a $T_S=200$ K presenta una morfología peculiar. En el mapa obtenido aplicando un voltaje de -1 V, se observa mucho más claramente la ordenación de los pequeños granos sobre el sustrato. Se observa también que las zonas más conductoras corresponden a las partes más claras en las imágenes de topografía, mientras que las zonas más aislantes pertenecen a la parte homogénea de la muestra.

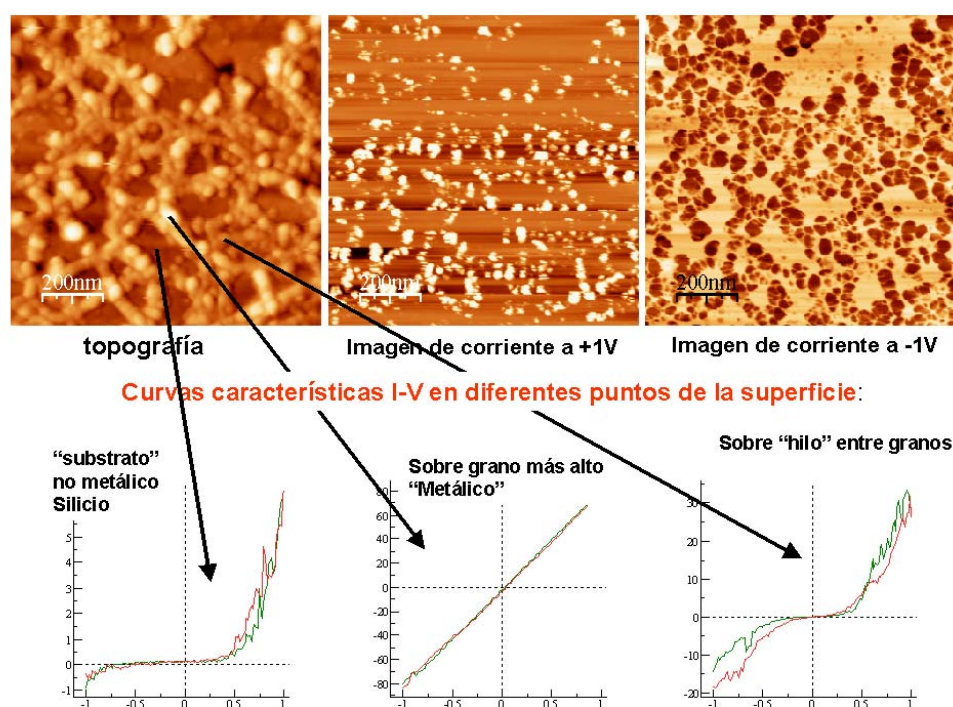


Fig. 2.5.5. Topografía y mapa de conductividades a partir de medidas eléctricas realizadas por AFM de la muestra preparada a $T_S=200$ K.

Se han realizado medidas I-V de tres zonas diferenciadas de la muestra, según sus imágenes topográficas. La zona homogénea es semiconductora de tipo p, con un gap de aproximadamente 1 eV, lo que se corresponde con la hipótesis inicial que indica que se trata del sustrato de silicio que ha quedado sin recubrir por el hierro. La zona clara (que corresponde a las partes superiores de la lámina) tiene un comportamiento óhmico, con lo que se puede asociar a los granos de mayor tamaño formados por hierro metálico. Por último, la zona de las cadenas de granos posee menor conductividad que las zonas asociadas al hierro metálico. Este comportamiento menos conductor puede derivarse de la presencia de óxido en la cadena, o del menor tamaño de los granos que la componen. Como la

percolación de granos implicaría la creación de canales de conducción por el que circularían los electrones con la conductividad del hierro metálico, dichas imágenes muestran que no se trata exactamente de un sistema de granos físicamente percolados, presentando zonas de mayor resistividad en las áreas intergranulares.

2.6 Resumen del capítulo 2.

Aprovechando la especial microestructura de las láminas de hierro crecidas a $T_S=200$ K, se han preparado láminas del grosor del tamaño de grano estimado, con el fin de estudiar las características de crecimiento de dichas láminas. El objetivo final es obtener sistemas magnéticos granulares que mejoren las propiedades magnéticas que presentan las láminas granulares del Capítulo 1. Uno de los procesos modificados en la preparación es la temperatura de la muestra durante la oxidación controlada ($T_{ox}=120$ K), con el fin de proporcionar una oxidación más efectiva del sistema. Finalmente, las muestras han sido recubiertas con una lámina de SiO_2 para evitar oxidaciones posteriores.

Se han realizado análisis estructurales mediante técnicas de rayos X para obtener información de la microestructura de las muestras. La reflectividad de rayos X revela que las muestras tienen un grosor acorde con los valores nominales *a priori*. La difracción de rayos X muestra una pequeña estructura que correspondería con el pico (110) de la red *bcc* del hierro, pero la relación señal-ruido obtenida de los experimentos impide profundizar en el análisis de su microestructura.

Los ciclos de magnetización a diferentes temperaturas muestran una importante anisotropía de canje, aunque a bajas temperaturas. El desplazamiento del ciclo a $T=10$ K es de $H_E=500$ Oe. Además se observa un incremento de la coercitividad (comparado con la muestra no oxidada) y aumento de la remanencia, en consonancia con la estabilización térmica de los momentos magnéticos que proporciona la anisotropía. Sin embargo, la muestra no oxidada intencionadamente también presenta exchange bias, lo que revela que dicha muestra se ha oxidado en alguna fase del proceso de preparación. Las curvas ZFC-FC muestran que las láminas presentan un comportamiento granular, con una fuerte dependencia de la magnetización ZFC con la temperatura. Asociando esa dependencia con la distribución de tamaños de grano, se observa que la dispersión de esa distribución es pequeña. Además, revelan que el sistema granular permanece ferromagnético incluso a valores más altos que la temperatura ambiente. Las curvas de remanencia TRM muestran un comportamiento interesante. Mientras que la magnetización de la muestra oxidada decae abruptamente con la temperatura, hasta llegar a cero a $T\sim 200$ K, en la muestra no oxidada intencionadamente (o con un menor grado de oxidación en la realidad) la remanencia presenta un descenso más suave. La causa de esta diferencia entre ambos comportamientos puede provenir del hecho de que, en el caso de la lámina no oxidada, el sistema tiende a mantener su estado de magnetización mediante interacciones entre los granos, con un sistema magnéticamente percolado. Sin embargo, en la lámina oxidada, la fase óxido, situada entre los granos, provoca, a partir de cierta temperatura, el desacoplamiento magnético de los granos.

Para obtener información acerca de las especies químicas que contribuyen a la magnetización de las muestras oxidadas se ha llevado a

cabo una caracterización magnética mediante XMCD. Ajustando las señales dicroicas mediante una combinación lineal de patrones de referencia de los posibles componentes que forman las muestras, se observa una mayor presencia de Fe_3O_4 en la fase óxido, además de una pequeña contribución de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta importante contribución de Fe_3O_4 está de acuerdo con la hipótesis de las componentes que conforman la fase óxido formulada para las muestras de 100 nm de grosor con comportamiento granular del capítulo anterior.

Por último, se han preparado muestras sin recubrimiento de SiO_2 para su posterior análisis mediante AFM. Las topografías muestran dos morfologías muy distintas que dependen drásticamente de la temperatura de crecimiento. La muestra preparada a $T_S=300$ K presenta una morfología de lámina delgada en la que los granos cristalinos de hierro cubren de manera uniforme el sustrato. En cambio, la muestra preparada a $T_S=200$ K presenta una estructura diversa en la que los granos no terminan de cubrir todo el sustrato y se alinean formando una morfología de tipo dendrítica, debido a las condiciones de crecimiento fuera del equilibrio (como, por ejemplo, en este caso, la condición de bajas temperaturas). Las medidas eléctricas realizadas para esta última muestra mediante una punta conductora en un microscopio AFM revelan el comportamiento óhmico de los granos de Fe de mayor tamaño y zonas menos conductoras con un pequeño gap que corresponden a los granos interconectados de menor tamaño que forman las cadenas.

3. MULTICAPAS DE HIERRO / NITRURO DE SILICIO

3.1 Preparación.

Otro método de preparación de sistemas granulares mediante la técnica de sputtering es el depósito secuencial a partir de dos fuentes. El proceso se basa en la exposición alternativa del sustrato sobre cada uno de los magnetrones, de tal forma que la acumulación de material en cada depósito es pequeña. Es un método similar al crecimiento de multicapas, en el que por debajo de un grosor de lámina magnética crítico (del orden de magnitud de la rugosidad de las láminas) dicho sistema presenta una transformación desde una capa metálica continua a una “lámina” discontinua, en forma de agregados o clusters (ver figura 1).

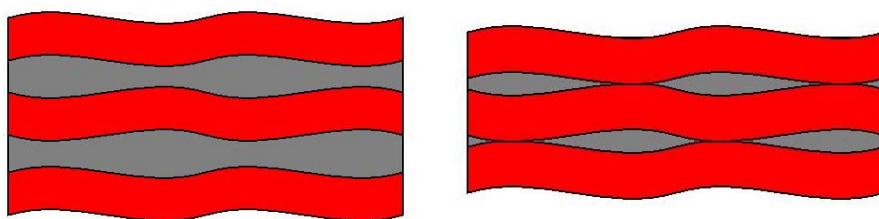


Fig. 3.1.1. Esquema representativo de la obtención de agregados metálicos en una matriz mediante depósito de multicapas, a partir de la reducción del grosor de la capa metálica.

Un “problema” que tiene este método es la dispersión no uniforme de los agregados en la dirección del crecimiento. Esto puede llegar a producir fenómenos de percolación de los clusters en la dirección del plano de la lámina, lo que incide críticamente en sus propiedades magnéticas.

Este trabajo se enmarca dentro de la preparación y el estudio de sistemas granulares magnéticos formados por agregados metálicos en una matriz aislante o semiconductor no magnética. El interés de estos

materiales reside en la aplicabilidad de sus propiedades, tales como aumento de los valores de coercitividad, la obtención de altas permeabilidades con altas resistividades eléctricas y magnetorresistencia. Estas propiedades han sido estudiados con detalle en sistemas Co / SiO₂,^{43,45} Co / Al₂O₃,^{126,127} Co / AlN,^{128,129} Fe / SiO₂,^{37,130} Fe / Al₂O₃,¹³¹ Ni / SiO₂ y Ni / Al₂O₃,⁴⁹ etc. Para el caso de la preparación de este tipo de sistemas mediante sputtering secuencial, el grosor límite típico de la capa metálica para la formación de agregados es del orden de ~1nm.^{37,128,132,133}

El propósito de este capítulo es complementar el estudio de nanoclusters de hierro preparados a baja temperatura con otro método mediante sputtering secuencial de dos materiales diferentes. Se ha elegido hierro como material ferromagnético, al igual que en los capítulos anteriores, y nitruro de silicio como material separador no magnético. El nitruro de silicio puede considerarse como un semiconductor de gap ancho ($E_G \sim 5$ eV) válido para su aplicación en dispositivos microelectrónicos, tales como puertas dieléctricas en lámina delgada^{134,135} y nanohilos,^{136,137,138} dada su fiabilidad y estabilidad incluso a altas temperaturas. Sin embargo, el sistema Fe / Si₃N₄ no se ha estudiado en cuanto a sus propiedades magnéticas o de transporte en multicapa.

Para la preparación de las multicapas, el laboratorio dispone de un sistema de alto vacío comercial Pfeiffer PLS-500, equipado con una línea de vacío formado por una bomba turbomolecular TMH-520. El equipo experimental está formado por una cámara de vacío dotado de una precámara, separada por una válvula de guillotina, y que permite introducir las muestras manteniendo el vacío de dicha cámara. El trasvase del portasustratos a la cámara principal se realiza mediante una barra de

transferencia situada en la precámara. El portasustratos se coloca en un plato giratorio dentro de la cámara, automatizado para permitir el movimiento alternativo del portasustratos durante el crecimiento.

Se han preparado multicapas $[\text{Fe}/\text{Si}_3\text{N}_4]_n$ mediante sputtering secuencial, a temperatura ambiente, utilizando alternativamente dos fuentes y situando el portasustratos sobre cada uno de los magnetrones durante un tiempo programado de antemano. El proceso de crecimiento (movimiento del portasustratos, introducción de gases de sputtering necesarios para cada capa, alimentación de los magnetrones,...) está automatizado mediante la comunicación de los componentes del equipo a un ordenador, que contiene un software similar al utilizado en los capítulos anteriores para el crecimiento de láminas a bajas temperaturas. Se han utilizado dos magnetrones planares de 2 pulgadas (ONYX 2 de Angstrom Sciences), uno estándar, para el blanco de silicio, y otro especial para materiales ferromagnéticos, para el blanco de hierro. La alimentación de los magnetrones la proporcionan una fuente DC, para sputtering de materiales metálicos, y una fuente RF, para blancos no metálicos. Las láminas de nitruro de silicio han sido crecidas mediante sputtering RF reactivo, utilizando un blanco de silicio y una combinación de Ar y N_2 como gases. La potencia RF aplicada al magnetrón estándar fue de 100 W, con una tasa de crecimiento de 2 nm/min. Las láminas de hierro han sido depositadas mediante sputtering DC, y su tasa de depósito estimada fue de 1.2 nm/min.

Las series de muestras se han realizado variando el grosor de la capa de hierro y manteniendo constante el grosor de las capas de Si_3N_4 . La disminución del grosor de la capa de Fe vino acompañada por un aumento del número de capas crecidas, para un estudio comparativo más adecuado

depositando en todas las muestras la misma cantidad de hierro. El rango de grosores de bicapa preparado fue desde Fe (12 nm) / Si₃N₄ (3 nm) hasta Fe (0.7 nm) / Si₃N₄ (3 nm). En la Tabla I se resumen las muestras más representativas. El estudio de las muestras se ha focalizado principalmente en el punto crítico de transición lámina-cluster, que debe ocurrir, como se ha mencionado anteriormente, con la disminución gradual del grosor nominal de la capa metálica.

Muestra	Descripción
FeSN7	[Fe (12 nm) / Si ₃ N ₄ (3 nm)] ₅
FeSN8	[Fe (6 nm) / Si ₃ N ₄ (3 nm)] ₁₀
FeSN9	[Fe (3 nm) / Si ₃ N ₄ (3 nm)] ₂₀
FeSN10	[Fe (1.5 nm) / Si ₃ N ₄ (3 nm)] ₄₀
FeSN11	[Fe (0.7 nm) / Si ₃ N ₄ (3 nm)] ₇₃

Tabla I: Características de la serie de multicapas [Fe / Si₃N₄]_n

3.2 Propiedades magnéticas.

3.2.1 Curvas magnetotérmicas.

En la figura 1 se muestran las curvas ZFC-FC de las multicapas con grosor nominal de lámina de hierro de 6 y de 3 nm. Ambas son representativas de todas las muestras estudiadas. El hecho de escoger para este apartado el estudio de estas dos muestras es que se observa una transición en las propiedades magnéticas entre esos dos grosores. Las diferencias entre ambas son muy visibles y reflejan comportamientos que indican sistemas magnéticos muy distintos.

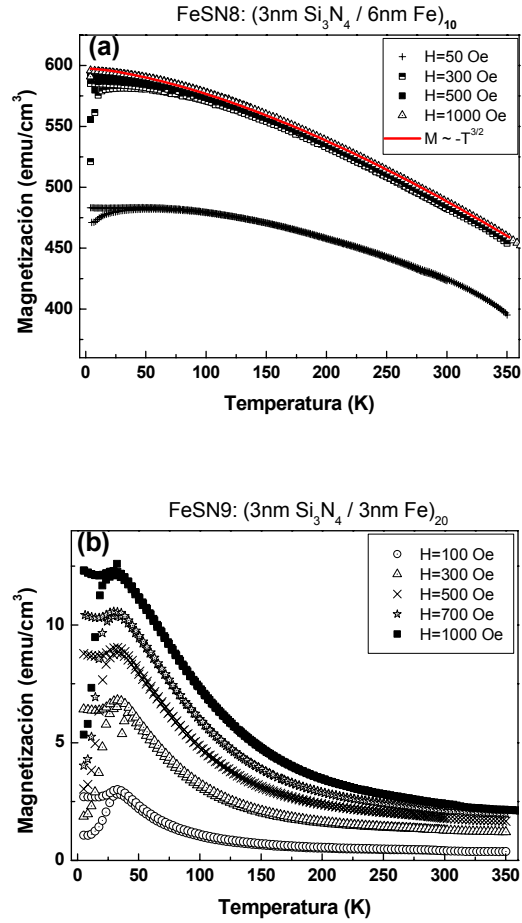


Fig. 3.2.1. Curvas ZFC-FC de las multicapas con grosor nominal de hierro de (a) 6 nm y (b) 3 nm.

La multicapa con un grosor nominal de 6 nm presenta ordenamiento ferromagnético muy por encima de temperatura ambiente, con un descenso no abrupto de la magnetización con la temperatura. Este comportamiento es indicativo de que la multicapa está formada por láminas continuas de hierro, y sigue la evolución descrita por Bloch, $M \sim T^{3/2}$. Además, las curvas ZFC presentan una evolución similar a las FC, con una ligera irreversibilidad

entre ellas a muy bajas temperaturas, lo que concuerda con un sistema que presenta fuertes interacciones entre las partículas (en este caso, entre los granos de hierro) conformando un sistema percolado magnéticamente. Los valores de la magnetización son importantes, aunque por debajo de los valores de bulk ($\sim 1700 \text{ emu/cm}^3$), debido a efectos de superficie habituales en materiales magnéticos a escala nanométrica.

La multicapa con grosor nominal de la capa de hierro de $\sim 3 \text{ nm}$ presenta, en cambio, unas características peculiares. El descenso pronunciado de la magnetización a medida que aumenta la temperatura indica que las muestras se comportan de acuerdo con un sistema superparamagnético de partículas. Además, a muy baja temperatura, la fuerte dependencia de la curva ZFC con la temperatura y la irreversibilidad entre la FC y la ZFC corroboran la idea de que se trata de un sistema formado por clusters magnéticos. Asociando el incremento de la magnetización con la temperatura en la medida ZFC a la distribución de temperaturas de bloqueo de un sistema granular (y por tanto, a la distribución de tamaños de partícula) se puede deducir que la muestra presenta poca polidispersión en cuanto a tamaños de partícula.

Otro aspecto importante que merece reseñarse es la más que evidente reducción de los valores de magnetización entre la multicapa de $d^{\text{Fe}} \sim 6 \text{ nm}$ y el sistema granular de $d^{\text{Fe}} \sim 3 \text{ nm}$ (un orden de magnitud). Esto no puede explicarse sólo con la reducción de magnetización por efectos de superficie, sean efectos de tamaño finito o presencia de capas magnéticamente muertas (*dead layers*) y *spin canting*. Puede que, además, se haya producido algún

tipo de reacción durante la preparación de la lámina, que ayude a la disminución de la magnetización (sin descartar fenómenos de difusión), de forma que se obtendrían átomos de Fe diluidos que no contribuyen a la magnetización. El aumento de la magnetización FC a campos altos (a $H \geq 1\text{kOe}$; ver Fig. 2a) al descender la temperatura por debajo de la irreversibilidad es un comportamiento habitual de sistemas superparamagnéticos. Además, el ligero aumento en forma de cúspide (aunque de forma más suave) de la magnetización FC, observada sobre todo a campos bajos ($H \leq 1\text{Oe}$) indica también una polarización de los agregados magnéticos por efectos térmicos.

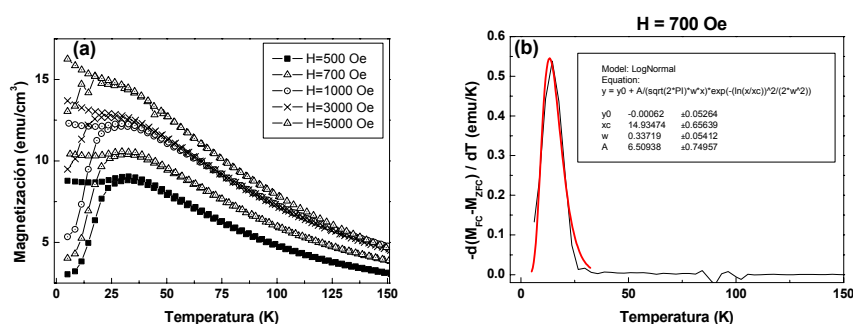


Fig. 3.2.2 (a) Zoom en el rango de la temperatura de irreversibilidad de las curvas ZFC-FC de la muestra con grosor nominal de Fe de 3 nm; (b) Derivada con respecto a la temperatura de $(M_{FC} - M_{ZFC})$ para $H=700\text{ Oe}$.

Estudiando el comportamiento de las temperaturas de irreversibilidad (temperatura donde convergen las curvas ZFC y FC para un mismo campo) se observa otro aspecto interesante. Un zoom de las curvas magnetotérmicas en ese rango se representa en la figura 2. A campos bajos, la temperatura de irreversibilidad y/o la temperatura de máximo de magnetización permanece constante ($T_{\text{max}}=32\text{ K}$), sea cual sea la magnitud

del campo aplicado. Este hecho se explica mediante la presencia de una fase de “congelación” de spines (*spin freezing*) por debajo de T_{\max} . Aparece también una curva plana en forma de “meseta” para las curvas FC por debajo de los 20 K.^{139,140} Este estado de espines bloqueados desaparece aplicando energía térmica (termalizando), como se ve en los picos T_{\max} a bajos campos, o energía magnética, aplicando campos suficientemente fuertes (el máximo de magnetización se hace menos visible con campos altos, debido a que los espines se reorientan y contribuyen a la magnetización). Por último, cabe reseñar que a campos altos la temperatura de irreversibilidad ha descendido (ya no está en $T=32$ K), pero permanece igualmente constante en $T=20$ K, a la misma temperatura en la que se tiene ese comportamiento “plano” para las curvas FC a campos bajos.

En relación con la evolución de la curva ZFC, la muestra granular presenta una fuerte dependencia de dicha magnetización con la temperatura (zoom en la figura 2a). Si se asocia esa abrupta subida a la distribución de temperaturas de bloqueo de las partículas, se puede estimar la distribución de tamaños de cluster que componen el material. Una representación de la distribución de temperaturas de bloqueo obtenida a partir de la derivada de la resta ($M_{FC}-M_{ZFC}$), ajustada mediante una función log-normal, se muestra en la figura 2. La relación que existe entre las dimensiones de la partícula magnética y su temperatura de bloqueo proviene de la ecuación para tiempos de relajación de espín de Arrhenius-Néel para fenómenos de transiciones por activación térmica:^{8,59}

$$\tau^{-1} = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \quad [3.1]$$

donde $\Delta E = KV$ es la barrera de energía que se debe superar para la orientación magnética del spin de la partícula (K es la constante de anisotropía y V es el volumen de la partícula), f_0 es el factor de frecuencia (generalmente estimado $f_0 \approx 10^{-9}$) y τ es la respuesta magnética de la partícula. Para un tiempo de medida del orden del que se utiliza habitualmente ($\tau \sim 60-100$ s) se tiene que $\ln(\tau f_0) \approx 25$. Entonces, la temperatura de bloqueo de la partícula estimada viene dada por la relación:

$$KV = 25k_B T_B \quad [3.2]$$

A partir de las temperaturas de bloqueo observadas en las curvas ZFC, y suponiendo partículas esféricas, se puede deducir que la muestra granular tiene partículas de dimensiones entre 4 y 7 nm de diámetro, con un máximo alrededor de los 5.8 nm (correspondiente al centro de la distribución log-normal de las temperaturas de bloqueo, $\langle T_B \rangle \approx 15$ K). Estos resultados no concuerdan con las dimensiones que podrían estimarse a partir del grosor nominal de la capa de hierro de la muestra granular (≈ 3 nm) y sugieren que la constante de anisotropía seleccionada para la estimación de los tamaños de partícula (la del bulk) no es la correcta, sino sensiblemente mayor. Esta observación está de acuerdo con el aumento de la anisotropía en nanoestructuras^{99,100} y que también se ha descrito en los anteriores capítulos para láminas de Fe crecidas a distintas T_S .

Una estimación de las interacciones posibles entre las partículas de un sistema superparamagnético proviene de la extrapolación en la región de altas temperaturas a una recta de la función inversa de las curvas FC a cero (M^{-1} vs T).^{59,140} Los resultados (ver ejemplo en la figura 3) concluyen que la posible interacción entre los clusters de hierro es prácticamente nula

($T_{\text{int}} \approx 0$), con lo que podemos afirmar que el sistema granular está constituido por partículas independientes.

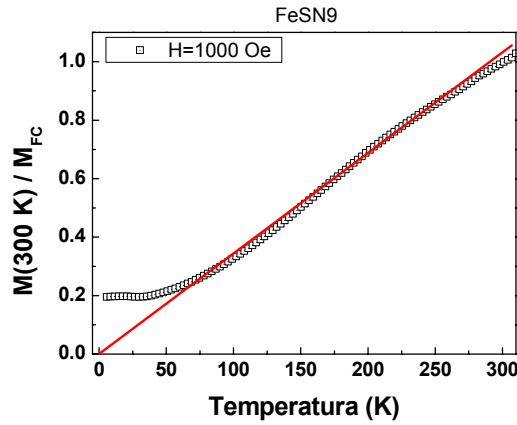


Fig. 3.2.3. Curva de magnetización FC inversa de la muestra granular.

3.2.2 Ciclos de magnetización

Se han realizado también ciclos de magnetización para la serie de muestras a diferentes temperaturas. Los resultados para las multicapas con grosor nominal de hierro de 6 y 3 nm se muestran en la figura 4. De acuerdo con el estudio de las curvas magnetotérmicas del apartado anterior, las propiedades magnéticas indican que se tratan de dos sistemas muy distintos.

Las curvas isoterma de la multicapa con grosor nominal de hierro de $d^{\text{Fe}} \sim 6$ nm se representan en la figura 4a. En ellas se observa su marcado carácter ferromagnético. Los valores de coercitividad y magnetización concuerdan con las características de una lámina policristalina de hierro.

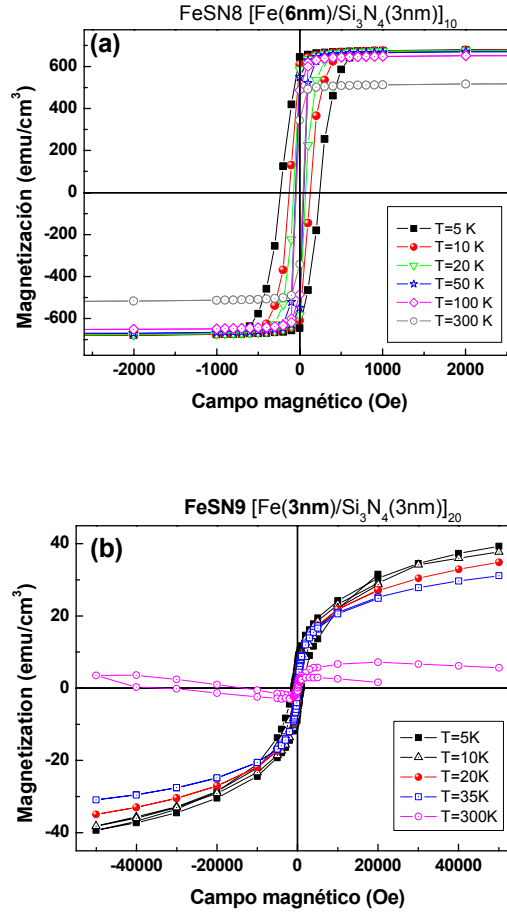


Fig. 3.2.4. Ciclos de magnetización de las multicapas con grosor nominal de hierro de (a) 6 nm y (b) 3 nm.

Por el contrario, la muestra con grosor nominal de hierro $d^{\text{Fe}} \sim 3$ nm presenta claramente un comportamiento superparamagnético (ver Fig. 4b), confirmando la idea de que se trata de un sistema granular de nanopartículas magnéticas en matriz no magnética. Aparte de la ausencia de saturación, incluso a campos grandes, típica de dichos sistemas superparamagnéticos, y que se observa en los ciclos a bajas temperaturas, un “verdadero” sistema

superparamagnético debe satisfacer dos condiciones:¹⁴⁰ i) no debe existir histéresis por encima de una determinada temperatura de bloqueo, y ii) los ciclos de magnetización deben superponerse cuando se representan en función del campo reducido, H/T . Ajustando los valores de coercitividad al comportamiento deducido a partir de la ecuación de Bean & Livingstone ($H_C \sim -T^{0.5}$) se obtiene una temperatura de bloqueo de unos ~ 22 K, cumpliéndose la primera condición. Esto coincide, en buena aproximación, con los valores máximos de la temperatura de bloqueo ($T_B^{\max} \sim 25$ K) obtenido en las curvas de magnetización ZFC-FC. Además, observando una comparativa de los valores de campo coercitivo obtenidos a diferentes temperaturas (Fig. 5) se ve que la muestra con grosor de hierro de 3 nm presenta una evolución mucho más abrupta con la temperatura, al igual que un sistema particulado, mientras que la muestra con capas de hierro de 6 nm presenta también un descenso de H_C con el incremento de temperatura, pero mucho menos pronunciado, acorde con el comportamiento de lámina delgada (sistema interactuante de granos magnéticos). Por cierto, cabe destacar que el punto donde se cruzan las coercitividades se puede considerar también como una estimación de la T_B , y que resulta también alrededor de los 25 K.

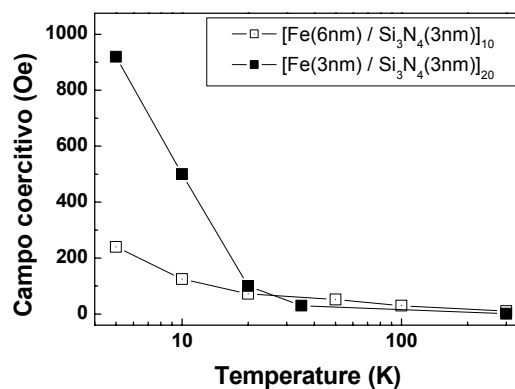


Fig. 3.2.5. Valores de la coercitividad a diferentes temperaturas para las multicapas con grosor nominal de Fe de 6 y 3 nm.

La segunda condición, la de la superposición de los ciclos a campo reducido (H/T) se cumple, aunque con una pequeña indeterminación en los ciclos a $T < 20$ K (ver figura 6). Para un sistema superparamagnético, la magnetización en un sistema de partículas está de acuerdo con la ecuación de Langevin. Como se observa en los ciclos, la contribución ferromagnética a muy bajas temperaturas (5-10 K) es visible. Sin embargo, con el aumento de T dicha contribución disminuye, ya que partículas que antes permanecían en un estado bloqueado pasan a convertirse en superparamagnético por efectos térmicos. Finalmente, en los ciclos a temperatura mayor que T_B la contribución FM ha desaparecido y los ciclos en representación de campo reducido H/T parecen superponerse.

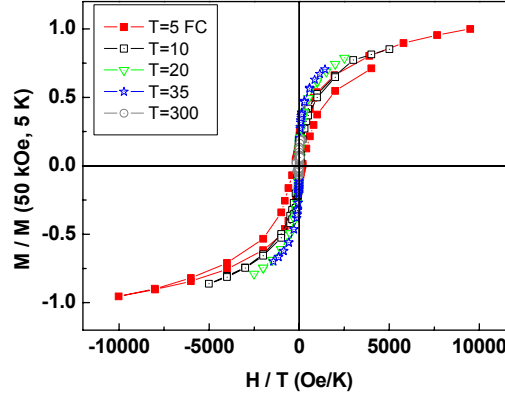


Fig. 3.2.6. Ciclos de magnetización a diferentes temperaturas de la muestra con grosor de Fe de 3 nm frente al campo reducido, H/T .

Se ha realizado también un estudio de los ciclos de magnetización mediante el ajuste de los datos experimentales a la expresión:

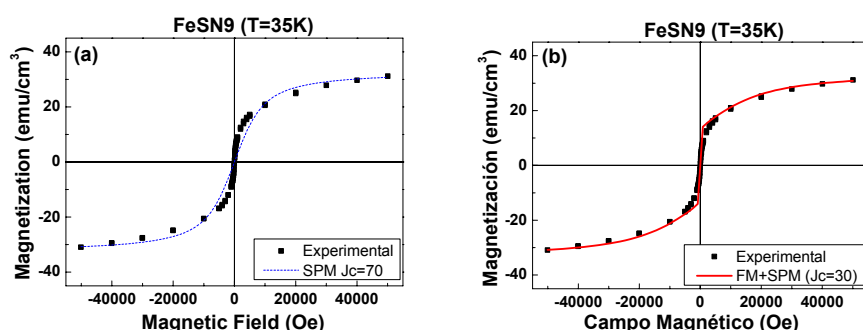
$$M \propto JB_J \left(\frac{\gamma J H}{kT} \right) \quad [3.3]$$

donde la función de Brillouin, $B_J(x)$, se define como:

$$B_J = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x \quad [3.4]$$

Para ello, se ha comenzado con un ciclo que no posee coercitividad y la remanencia, por tanto, es cero ($T=35$ K). A simple vista, se ve claramente que un único valor de J no es suficiente para definir el sistema (Fig. 7a). Se introduce, pues, la idea de una superposición de funciones de Langevin mediante la adición de una segunda contribución, en este caso ferromagnética (FM). Para ello, se puede simular un momento por partícula de $J_2=1000$. Los resultados, mostrados en la figura 7b, muestran un mejor

ajuste, aunque con ligeras discrepancias, debido al exceso en el valor de J de la fracción ferromagnética. Los valores obtenidos son: 65% de parte superparamagnética (SPM, con $J_1=30$) y 35% de parte ferromagnética (FM). Pero este ajuste no es del todo válido, pues se supone que no hay contribución FM a esas temperaturas. Por último, se simula un sistema totalmente SPM con dos tamaños magnéticos de partícula ($J_1 \sim 25$, similar al obtenido anteriormente y $J_2 \ll 1000$). Efectivamente, se obtiene un ajuste mucho más preciso en comparación con el sistema FM+SPM, con $J_1 = 10$ (50%) y $J_2 = 150$ (50%), ilustrado en la figura 7c. Esta proporción se ha obtenido a partir de simular mediante la ecuación de Langevin los ciclos a $T=35$ K y $T=20$ K. Esto simplemente viene a indicar no que la muestra sea un sistema de partículas de dos tamaños; más bien se trata, en realidad, de una distribución de tamaños magnéticos de partículas SPM (que se ajusta razonablemente con los dos tamaños utilizados).



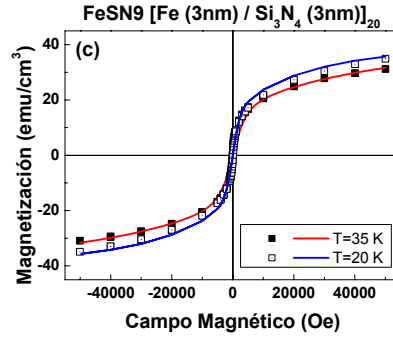


Fig. 3.2.7. Ajustes del ciclo de magnetización a T=35 K de la muestra con grosor de Fe de 3 nm mediante superposiciones de funciones de Langevin: (a) mejor ajuste de una única función; (b) ajuste mediante superposición de dos funciones, una SPM y otra FM, y (c) ajuste mediante superposición de dos funciones SPM de los ciclos a 20 y 35 K.

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos para las muestras de la serie con un grosor nominal de la lámina de hierro menor a 3 nm. En la figura 9 se observan las medidas $M(H)$ a 5 K y $M(T)$ de la muestra con grosor nominal de Fe de 1.5 nm. Esta muestra presenta una señal muy pequeña, en el límite de la definición del magnetómetro SQUID ($M \sim 10^{-6}$ emu), lo que hace prácticamente imposible obtener información fiable sobre los resultados.

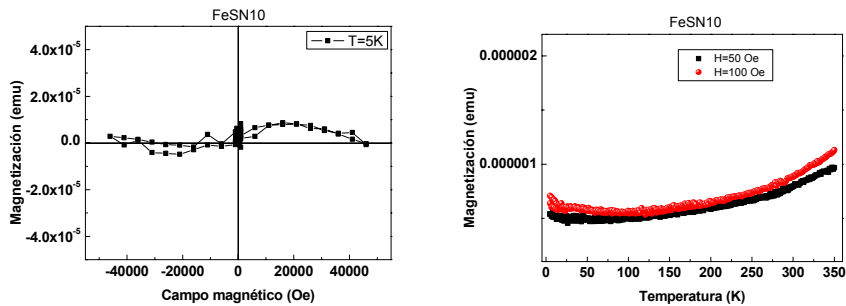


Fig. 3.2.9. Magnetización (a) respecto a H, y (b) respecto a T, de la muestra con grosor nominal de la capa de hierro de 1.5 nm.

En resumen, se ha obtenido un sistema granular de partículas magnéticas (superparamagnéticas) dentro de una matriz no magnética de nitruro de silicio. La transición lámina-cluster se produce en las multicapas preparadas con un grosor nominal de la capa de hierro de $d^{\text{Fe}} \sim 3$ nm, mayor en comparación con otros resultados publicados ($d^{\text{Fe}} \sim 1$ nm). Sin embargo, hay que destacar los valores pequeños de la magnetización, lo que puede indicar que existe una gran parte de átomos de hierro formando una fase no magnética. Para profundizar en el estudio de dichos sistemas y, entre otras cosas, estudiar las causas de ese comportamiento granular y del porqué de esa reducción importante de la magnetización, se han realizado caracterizaciones magnéticas, estructurales y composicionales.

3.3 Caracterización magnética y composicional: Dicroísmo magnético (XMCD).

Se han realizado experimentos de dicroísmo magnético circular de rayos X de la muestra con comportamiento magnético granular. Las condiciones experimentales son idénticas a las explicadas anteriormente en el capítulo 2 para las láminas delgadas de hierro. El campo aplicado, perpendicular a la muestra, fue de 0.6 T, y se realizaron medidas a $T=300$ K y $T=25$ K.

Las gráficas de absorción de rayos X y de dicroísmo se muestran en la figura 1. En ellas se observa que la señal dicroica a $T=300$ K es muy pequeña, de acuerdo con la magnetización obtenida en este sistema

superparamagnético a temperatura ambiente. Mientras, la medida obtenida a 25 K muestra una señal dicroica más apreciable, a pesar de que la relación señal-ruido es importante, debido a los pequeños valores de magnetización obtenidos en esta muestra.

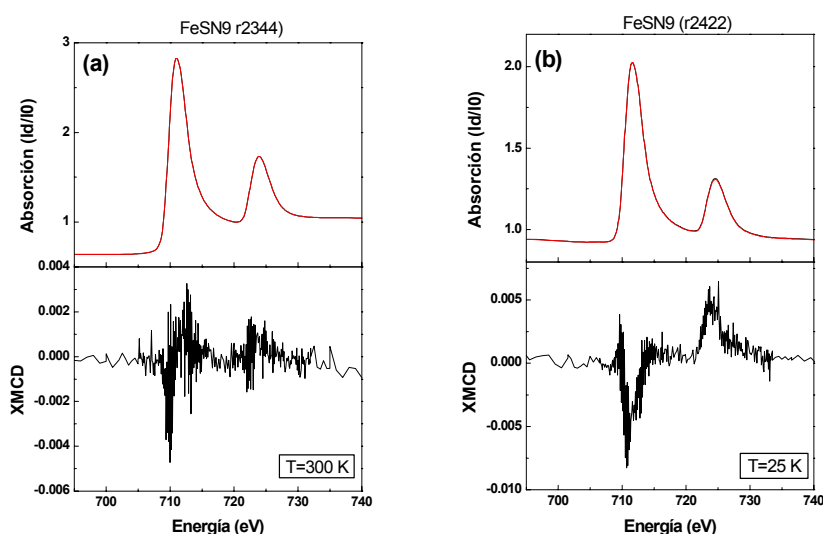


Fig. 3.3.1. Señales de absorción y dicroica de la muestra $[\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{nm})]_{20}$ a (a) $T=300\text{ K}$ y (b) $T=25\text{ K}$.

Se ha procedido al análisis de la señal dicroica a $T=25\text{ K}$ con el fin de dilucidar qué componentes contribuyen a la magnetización de la muestra granular. Interesa conocer si la señal magnética proviene de alguna fase nitrurada del hierro. Para ello, se han tomado como patrones de referencia el del hierro metálico y los de nitruro de hierro estudiados y publicados con anterioridad por Telling y col..¹⁴¹ En dicho trabajo se observa que una ligera nitruración del hierro provoca una variación sustancial en la señal dicroica respecto del hierro metálico. La relación entre las señales dicroicas formadas en los bordes L_2 y L_3 se distorsiona, aumentando visiblemente en

este último borde. Además, se produce una variación en la zona entre ambos bordes, dando lugar a un pequeño dicroísmo negativo en la fase ligeramente nitrurada. Esta pequeña señal negativa viene dada por el incremento de la componente orbital que contribuye a la magnetización. Se ha observado también que un aumento de la nitruración provoca una reducción de la señal dicroica, debido a la formación de fases nitruradas no magnéticas.

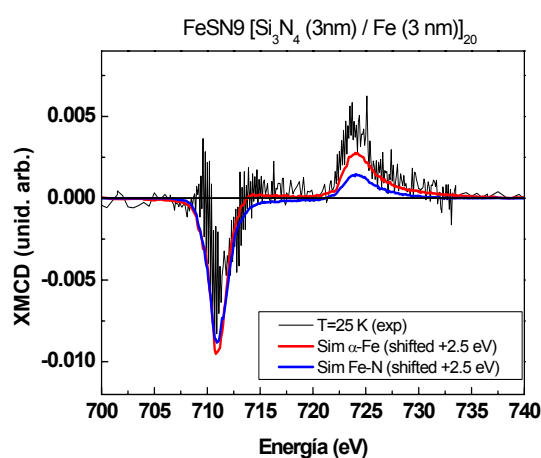


Fig. 3.3.2. Ajuste de la señal dicroica obtenida a T=25 K de la muestra $[\text{Fe}(3\text{nm})/\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{nm})]_{20}$.

El ajuste de la señal dicroica se representa en la figura 2. A pesar de que las medidas poseen una relación señal ruido que hace difícil su análisis, y de que presentan ciertas contribuciones asociadas a problemas en dichas medidas (pequeña señal positiva en el principio de la señal asociada al borde L_3 y ligero cambio en la proporcionalidad entre las señales asociadas a los bordes L_2 y L_3) se observa que el patrón que mejor se ajusta corresponde la del hierro metálico. No parece haber, por tanto, contribución magnética de ninguna fase nitrurada. En conclusión, se puede afirmar que la contribución

a la magnetización proviene de la fase formada por hierro metálico, de acuerdo con la presencia de agregados de hierro con comportamiento superparamagnético.

3.4 Caracterización estructural y composicional.

3.4.1. Reflectividad de rayos X (XRR).

La difracción de rayos X a bajo ángulo es la técnica de caracterización estructural más utilizada para el análisis de láminas delgadas y multicapas. El fundamento físico, explicado anteriormente, aprovecha la pequeña transferencia del momento del haz en las reflexiones a bajo ángulo, lo que permite sondear regiones del espacio real de mayores órdenes de magnitud que a alto ángulo (donde el momento K transferido es mucho mayor). Las muestras de tipo superred producen reflexiones de acuerdo con la ley de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad [3.5]$$

donde d es ahora el periodo de la superred (el grosor de la bicapa). La geometría especular (ver figura 1) da información sobre la estructura de las multicapas y de sus intercaras, como la longitud de modulación, y otros aspectos estructurales, como la rugosidad de las intercaras.

Además de las reflexiones Bragg, en los resultados experimentales se encuentra el patrón de difracción producidos por las reflexiones relativas a las intercaras lámina-aire y lámina-sustrato) en ángulos por encima de la

reflexión total. Estas reflexiones se denominan franjas de Kiessig (ver figura 1) y son útiles para la estimación de las dimensiones totales de la lámina.

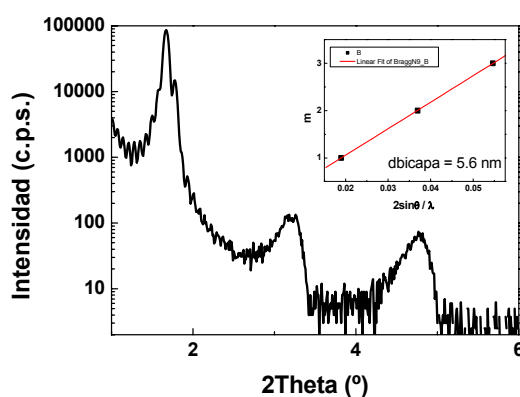


Fig. 3.4.1. Difractograma a bajo ángulo con los máximos de Bragg y de Kiessig. Inset: ajuste de los máximos de Bragg para obtener los grosores de bicapa en una multicapa Fe/Si₃N₄.

Las medidas experimentales en geometría especular se realizaron en el difractómetro Brucker D8 del ICMM, que permite un centrado de la muestra óptimo gracias a sus 6 grados de libertad, 3 en las direcciones X, Y y Z y 3 en los ángulos ω y φ de la muestra y 2θ del detector. Para obtener una mayor precisión se han utilizado rendijas de 0.1 mm, menores que las utilizadas para la difracción a alto ángulo.

Los datos experimentales obtenidos para una serie de multicapas Fe / Si₃N₄ están representados en la figura 2. Una primera estimación de los grosores de bicapa se muestran en dicha figura, mostrando un gran acuerdo entre los valores nominales y los valores experimentales obtenidos.

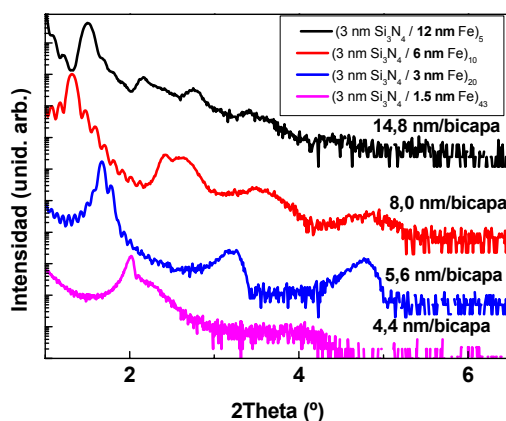


Fig. 3.4.2. Reflectividades de varias multicapas $[\text{Fe}/\text{Si}_3\text{N}_4]$ de la serie.

Muestra	Descripción	Grosores estimados
FeSN7	$[\text{Fe (12 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_5$	$[\text{Fe (11.8 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_5$
FeSN8	$[\text{Fe (6 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{10}$	$[\text{Fe (5 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (2.7 \text{ nm})]_{10}$
FeSN9	$[\text{Fe (3 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{20}$	$[\text{Fe (2.6 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{20}$
FeSN10	$[\text{Fe (1.5 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{40}$	$[\text{Fe (1.5 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (2.9 \text{ nm})]_{40}$
FeSN11	$[\text{Fe (0.7 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{73}$	$[\text{Fe (0.7 nm)} / \text{Si}_3\text{N}_4 (3 \text{ nm})]_{73}$

Tabla II. Grosores estimados mediante reflectividad de rayos X de una serie de multicapas $[\text{Fe}/\text{Si}_3\text{N}_4]$.

Un estudio más exhaustivo, utilizando el programa de simulación de reflectividades mencionado en el capítulo anterior, permite estimar la rugosidad de las capas y de posibles diferencias en los grosores de las capas a medida que se van depositando (Tabla II). Un ejemplo se representa en la figura 3, para la multicapa con comportamiento ferromagnético de grosor nominal de hierro de 6 nm. La simulación de la reflectividad que mejor se aproxima a los valores experimentales muestran una ligera reducción del

grosor de la capa de hierro en comparación con el valor nominal estimado (≈ 5 nm en lugar de los 6 previstos), hecho que también se observa, aunque en menor medida, en la capa de Si_3N_4 . Sin embargo, tanto la pendiente como la anchura de los picos Bragg parecen indicar que la rugosidad de cada capa, o incluso su tamaño, no son los mismos para todas.

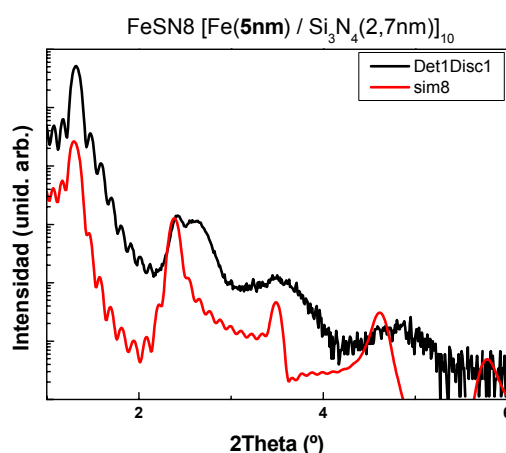


Fig. 3.4.3. Datos experimentales de la medida de reflectividad de la lámina con grosor nominal de hierro de 6 nm y comparación con su simulación correspondiente.

Para mejorar la simulación de los resultados experimentales, se ha introducido primero una distribución de rugosidades, considerando que cada capa posee una rugosidad diferente, dependiendo de si se deposita en los estratos inferiores o superiores de la multicapa. Un ejemplo del desarrollo de este trabajo se muestra en la figura 4, para la lámina que presenta un comportamiento superparamagnético (con grosor nominal de la capa de Fe de $d^{\text{Fe}} \sim 3$ nm). Lo primero que se obtiene a partir de la simulación es que el grosor real de la capa de Fe es ligeramente menor al valor nominal (2.6 nm), lo que contribuye en cierta medida a la reducción de la magnetización

observada. Una distribución lineal de las rugosidades permite una mejor aproximación de la simulación, acercándonos a la evolución de la pendiente que presentan los valores experimentales. Las mejores simulaciones son las que implican una sucesiva reducción de la rugosidad a medida que se depositan más capas en la muestra. Esto sugiere una “recolocación” del material depositado durante el proceso de crecimiento, resultando unas rugosidades menores.

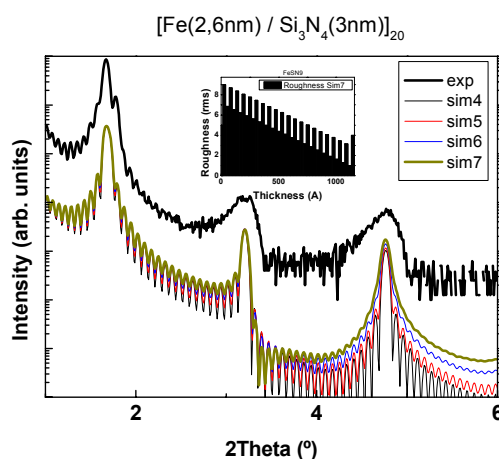


Fig. 3.4.4. Reflectividad de la lámina con grosor nominal de hierro de 6 nm y comparación con simulaciones que implican una distribución de rugosidades.

Sin embargo, el progresivo ensanchamiento de los picos Bragg a medida que aumenta su orden sugiere que no todas las capas tienen el mismo grosor, por lo que también se debe añadir a la simulación una distribución de grosores de capa. Se han realizado simulaciones tomando la distribución de rugosidades que mejor simulaba los datos experimentales, y variando la distribución de grosores. Los datos experimentales frente a las simulaciones con grosor constante (sim7) y con distribución de grosores

(sim8) se muestran en la figura 5. El mejor resultado para una distribución lineal de grosores se ha obtenido para una distribución lineal de grosores de la capa de Fe entre 2.5 y 2.7 nm (y la del nitruro entre 2.9 y 3.1 nm). Aunque el programa de simulación no permite llegar a más, queda demostrado que las multicapas no presentan una total uniformidad en las rugosidades ni en los tamaños de sus capas.

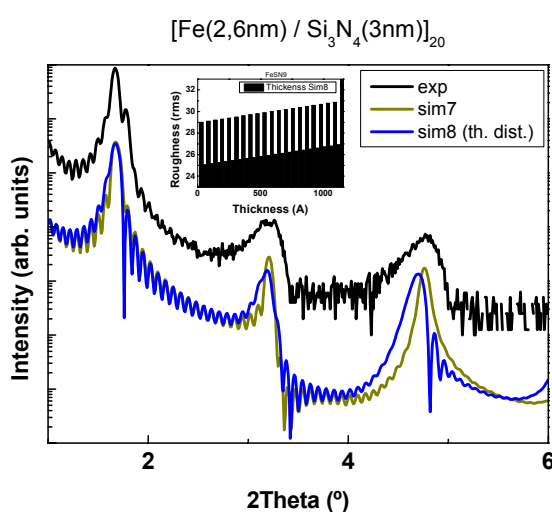


Fig. 3.4.5. Reflectividad de la lámina con grosor nominal de hierro de 6 nm y comparación con simulaciones que implican, además de una distribución de rugosidades, una distribución de grosores.

3.4.2. Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS).

Para profundizar en el estudio de las multicapas de Fe / Si₃N₄ y obtener resultados cuantitativos de los materiales que las componen, así como de sus proporciones, se han realizado análisis mediante la técnica de retrodispersión de haces de iones, RBS. El experimento se realizó en el

CMAM, con una disposición experimental similar al del capítulo primero. La energía del haz incidente de He^+ fue de 2 MeV. Sin embargo, debido a las pequeñas dimensiones de las capas que conforman las muestras se ha introducido una ligera modificación. Para obtener una mayor precisión en los perfiles de profundidad los experimentos se han llevado a cabo a ángulos de incidencia diferentes de la dirección perpendicular, introduciendo un *tilt* respecto a la normal de 7 y 50°. Una representación esquemática de la configuración experimental se muestra en la figura 6.

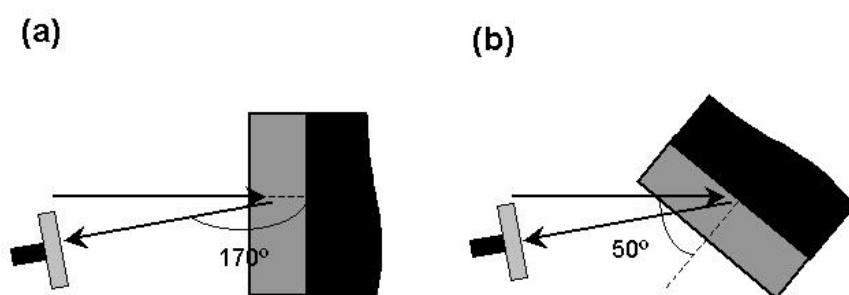
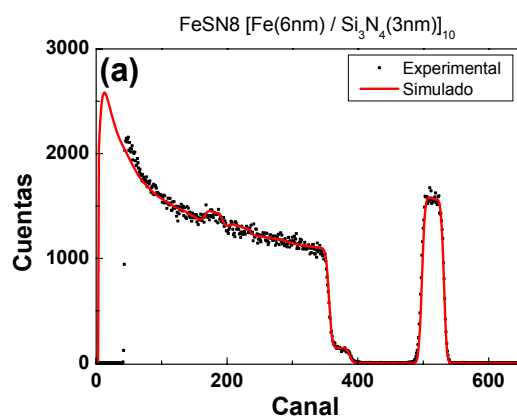


Fig. 3.4.6. Configuración experimental del RBS con incidencia del haz (a) perpendicular, y (b) con un ángulo *tilt* de 50°.

La simulación se ha realizado utilizando el programa RBX. Un mismo perfil en profundidad debe dar como resultado simulaciones que ajusten los datos experimentales para los distintos ángulos medidos.

En la figura 7a se representan los datos experimentales y su simulación de la muestra ferromagnética formada por capas de hierro continuas de grosor nominal de 6 nm. En la figura 7b se representa el perfil de concentraciones utilizado para la simulación. El perfil de simulación está

de acuerdo con la rugosidad obtenida mediante reflectividad de rayos X. El número de átomos de hierro por unidad de área obtenido permite estimar la magnetización por átomo en dicha muestra (2.7×10^{17} át. de Fe / cm^2). Con ese resultado se tiene una magnetización promedio de $1.3\mu_B$ por átomo de hierro.



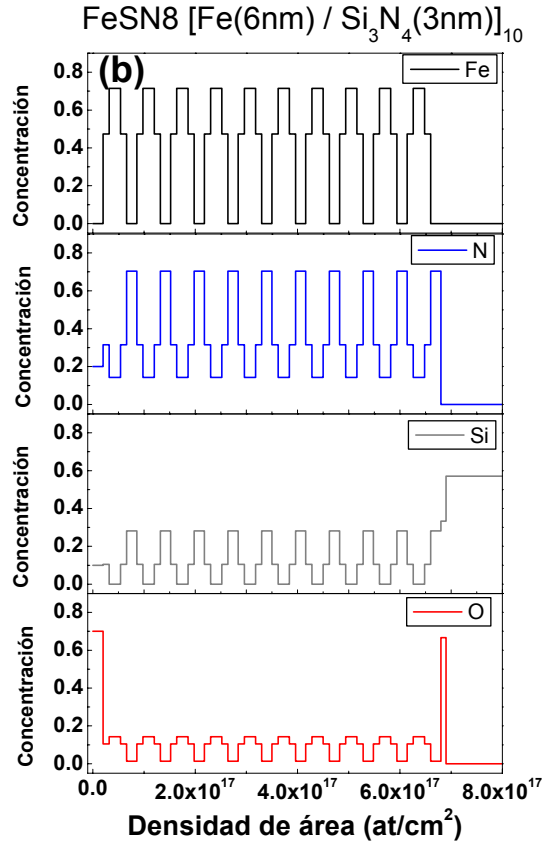
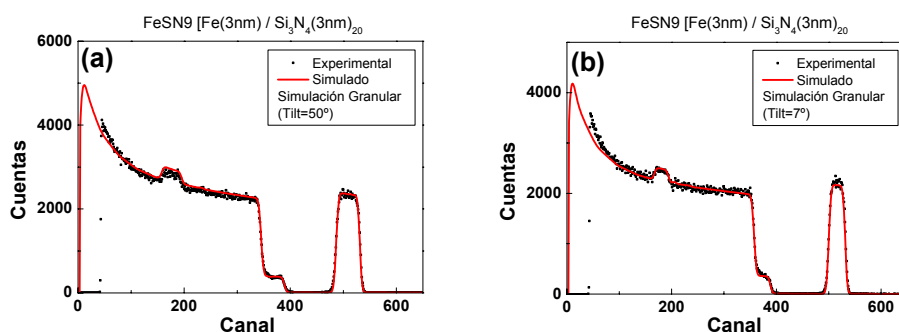


Fig. 3.4.7. (a) Espectro RBS de la multicapa con grosor nominal de hierro de 6 nm y su simulación; (b) perfil de concentración obtenido para dicha muestra.

Hay que destacar la mínima concentración de oxígeno a lo largo de todo el grosor de la muestra, demostrando una gran estabilidad con el tiempo. Además, existe un exceso de nitrógeno acumulado en las regiones correspondientes al nitruro de silicio (la relación N/Si es de 70/30, mientras que el Si₃N₄ tiene una relación 57/43). Esto puede ser debido a la existencia de nitrógeno ocluido en las capas procedente del N₂ que se utiliza para el

crecimiento por sputtering reactivo, y que no necesariamente tiene que estar formando un compuesto.

La figura 8 muestra los datos experimentales de las medidas RBS realizadas sobre la multicapa con un grosor nominal de Fe de 3nm, con *tilt* de 7° y 50°, junto con las simulaciones obtenidas para el perfil de concentración representado en la figura 8b. En esta distribución hay que remarcar la presencia visible de nitrógeno en las mismas profundidades donde se sitúa el hierro. Esto podría reflejar una posible nitruración del hierro de forma que esos átomos aislados y rodeados de N no contribuyan a la magnetización, de ahí esos valores tan reducidos. Con el número de átomos de hierro (2.8×10^{17} at. de Fe / cm²) se puede estimar la magnetización promedio por átomo, resultando $0.1 \mu_B$ por átomo de hierro. También se observa, como en el caso anterior, un exceso de nitrógeno en el nitruro de silicio, siendo aún mayor esa proporción en las zonas donde se aloja el Fe. Por último, hay que destacar la práctica ausencia de oxígeno, salvo en la capa de la superficie.



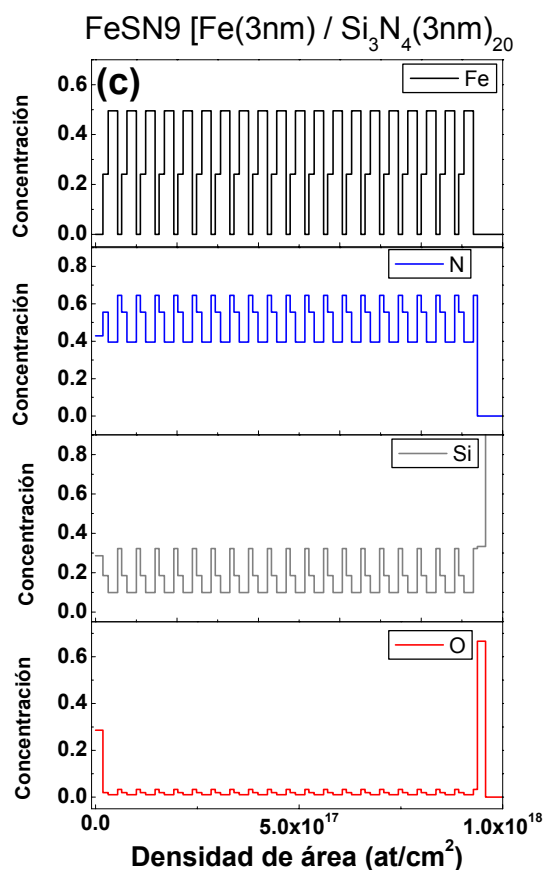


Fig. 3.4.8. Espectros a (a) 50° y (b) 7° de tilt de la muestra granular, y sus simulaciones respectivas para un mismo perfil (c) Perfil de concentración propuesto para dicha muestra.

3.4.3. Absorción de rayos X (EXAFS).

Con el fin de completar el análisis de las propiedades estructurales de las multicapas se ha realizado un estudio de la estructura a corto alcance mediante EXAFS. El experimento se ha llevado a cabo en la línea Spline BM-25A de absorción. Las medidas se han llevado a cabo en el borde K del

hierro. La detección se ha realizado en el modo de fluorescencia, siendo los primeros así obtenidos en esta línea española del ESRF de Grenoble.

Una comparativa de las gráficas de XANES de los bordes K del hierro se muestra en la figura 9. Se ha representado una medida de absorción de una lámina de referencia de hierro metálico. En la figura se observa cualitativamente un cambio progresivo en la estructura a medida que disminuye el grosor de las capas de Fe, perdiéndose el carácter de hierro metálico al disminuir dicho grosor. Esto se puede ver en la pérdida de los picos característicos de la estructura *bcc* en 7130 y 7155 eV y en la progresiva definición de la transición $1s \rightarrow 3d$ a 7113 eV.

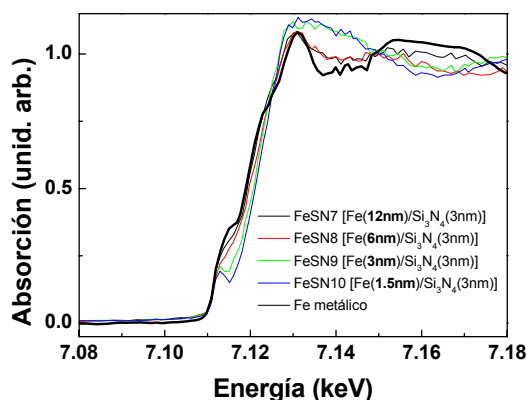


Fig. 3.4.9. Gráficas XANES en el borde K del hierro de la serie de multicapas Fe / Si_3N_4 , en comparación con un patrón de referencia de una lámina de hierro metálico.

Las señales EXAFS de la serie de multicapas y sus correspondientes transformadas Fourier se representan en la figura 10. A simple vista se ve cómo estas señales se van diferenciando paulatinamente de la señal de

hierro de referencia a medida que disminuye el grosor de la lámina de hierro. En una observación cualitativa de las transformadas Fourier se encuentran algunos aspectos interesantes. La multicapa con un grosor de hierro de 12 nm es la que presenta mayores semejanzas con la TF del patrón de Fe de referencia. La primera esfera de coordinación de los enlaces Fe-Fe, correspondientes a los primeros y segundos vecinos de la red *bcc* del hierro, aparece bien visible en esta muestra, aunque con una menor intensidad, debido a la reducción del número de coordinación promedio típico de las nanoestructuras. Sin embargo, además presenta una estructura (alrededor de 1.5 Å, que en el análisis corresponde a una distancia con un átomo ligero de ~2 Å) que podría provenir de otro tipo de vecinos distintos del enlace Fe-Fe, y que podría asociarse a la coordinación Fe-N. Este enlace es el más probable debido a la cantidad de nitrógeno que presentan las muestras, desvelada por el análisis composicional. Como se observa, ese pico, asociado a Fe-N, permanece más o menos constante, mientras que el pico asociado a la primera esfera de coordinación Fe-Fe se va reduciendo con la disminución del grosor de la capa de hierro hasta prácticamente desaparecer en la multicapa con grosor nominal de Fe de 1.5 nm.

En conclusión, se puede afirmar que a medida que se disminuye el grosor de la capa de hierro en la multicapa, la presencia de hierro metálico se reduce progresivamente, en consonancia con las propiedades magnéticas observadas, haciendo visible la presencia de otra fase, formada por hierro nitrurado. Esta fase nitrurada, posiblemente presente en la zona de las intercaras, permanece prácticamente constante aún con la disminución de la capa metálica, ejerciendo de recubrimiento de la fase de hierro metálico.

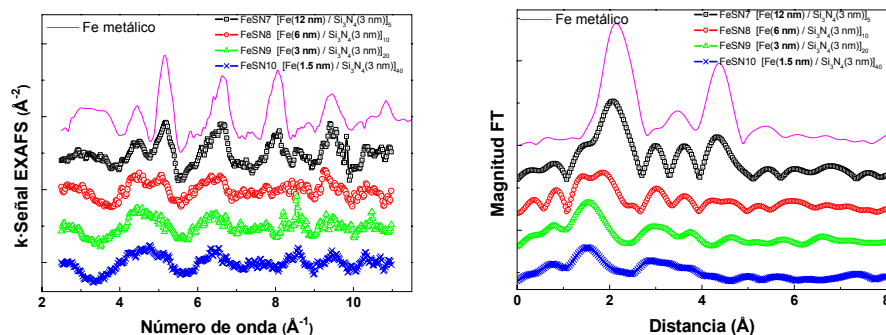
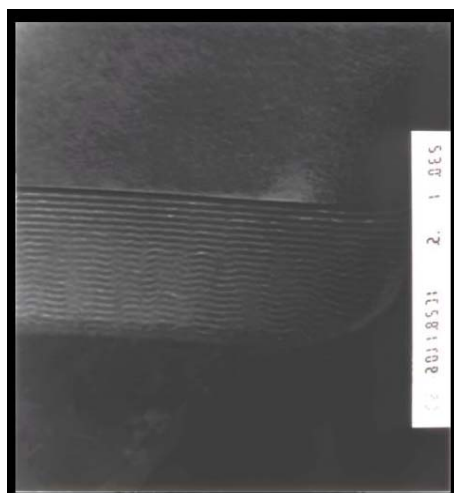


Fig. 3.4.10. (a) Señales EXAFS y (b) transformadas de Fourier de dichas señales, de la serie de muestras Fe / Si_3N_4 . Un patrón de referencia de Fe metálico ha sido añadido para la comparación.

3.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se ha preparado la muestra con comportamiento magnético granular (con grosor nominal de la capa de hierro de 3 nm) en configuración *cross-section* para su análisis mediante microscopía electrónica de transmisión.



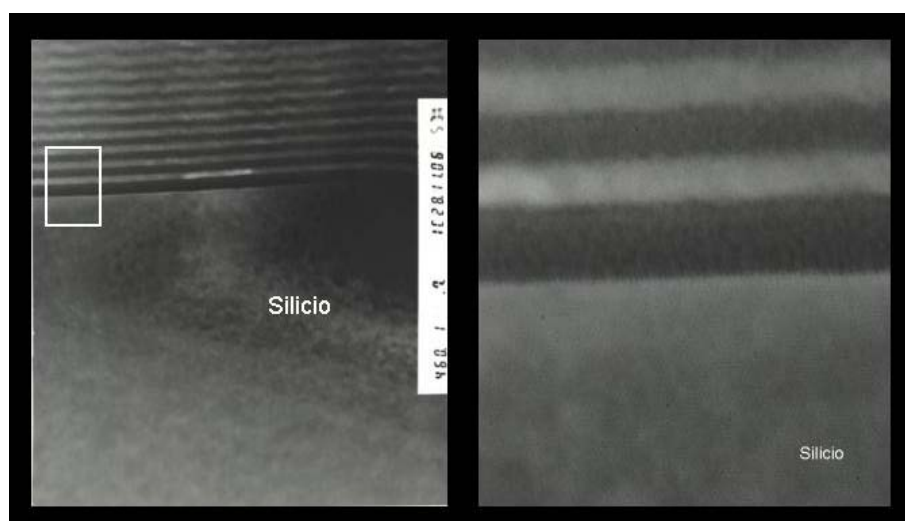


Fig. 3.4.11. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra $[\text{Fe}(3\text{nm}) / \text{Si}_3\text{N}_4(3\text{nm})]_{20}$.

En la figura 11 se muestran varias imágenes (a campo claro y alta resolución) de dicha muestra. Se puede apreciar una periodicidad de 3 nm aproximadamente en cada capa, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante XRR. Sin embargo, no se aprecia de forma clara que el hierro aparezca como clusters separados, como cabía esperar de su comportamiento magnético granular. Este hecho, junto con todos los resultados anteriores obtenidos mediante RBS y EXAFS, permiten proponer un modelo para explicar la transición de capas a agregados magnéticos en el sistema multicapa estudiado. En este modelo, la capa metálica está formada por hierro nitrurado, que no contribuye a la magnetización, en las zonas cercanas a las intercaras y por una parte interna de hierro, que a un determinado grosor (3 nm) se “rompe” y se vuelve discontinua en forma de clusters.

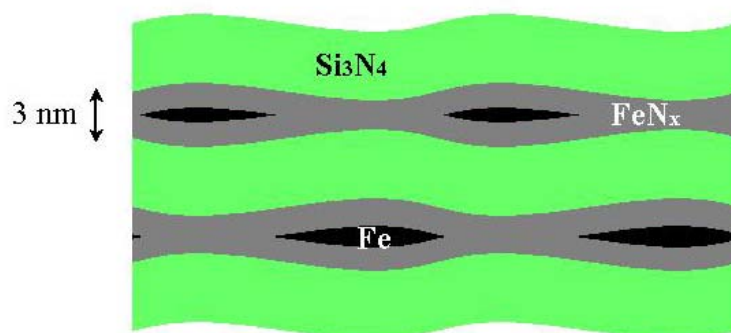


Fig. 3.4.12. Modelo esquemático propuesto para explicar el comportamiento magnético granular de la muestra $[\text{Fe}(3\text{nm}) / \text{Si}_3\text{N}_4(3\text{nm})]_{20}$

En conclusión, se puede suponer una nitruración de la capa de Fe en las zonas cercanas a ambas intercaras de un grosor total de ~ 3 nm. De esta manera, cuando el grosor total de Fe es de ese orden, y debido a la rugosidad de las capas, se pueden obtener agregados tal y como se ve en la representación esquemática de la figura 12.

3.5 Resumen del capítulo 3.

Con el fin de obtener un sistema magnético granular a partir del depósito mediante sputtering secuencial de un material ferromagnético y uno no magnético se han realizado series de muestras consistentes en multicapas de hierro / nitruro de silicio, en el que se ha variado el grosor nominal de la capa metálica. El grosor nominal de la capa de nitruro de silicio se ha mantenido constante (3 nm), mientras que el grosor de la capa

de hierro se ha reducido progresivamente en cada muestra de cada serie desde los 12 a los 0.7 nm.

Las propiedades magnéticas de las multicapas varían sustancialmente a medida que disminuye el grosor nominal de la capa de hierro. Mientras que las multicapas con un grosor nominal de 6 nm presentan un carácter ferromagnético típico de láminas delgadas, las multicapas con grosor nominal de Fe de 3 nm poseen un marcado comportamiento superparamagnético. De ahí se deduce que las multicapas con grosor de 3 nm consisten en un sistema granular formado por agregados o clusters en el interior de una matriz no magnética. Hay que destacar también una importante reducción de los valores de magnetización a medida que disminuye la capa de hierro, y que no puede ser explicada simplemente con efectos de tamaño finito, lo que sugiere que podría existir una fase intermedia en las zonas de las intercaras de la capa compuestas de hierro que ha reaccionado provocando la pérdida de su carácter ferromagnético. Una caracterización magnética de la multicapa con comportamiento magnético granular llevada a cabo mediante dicroísmo permite determinar que la magnetización es únicamente debida al hierro metálico de los agregados, descartando la contribución proveniente de átomos diluidos en forma de *tipo vidrio de espín*.

Se ha realizado un detallado estudio estructural y composicional de las muestras con el fin de tener las bases para la explicación de sus propiedades magnéticas. El análisis mediante reflectividad de rayos X, aparte de determinar una estimación de los grosores de las capas que conforman la multicapa, sugiere una distribución de rugosidades de las capas a lo largo de toda la muestra, además de una distribución de tamaños

de capa (no todas las capas tienen el mismo grosor). Un estudio composicional mediante RBS permite determinar las concentraciones de los elementos que forman parte de las multicapas. Este estudio, por ejemplo, permite estimar el número de átomos de Fe presentes en las muestras y así determinar su magnetización promedio por átomo de hierro. Los resultados confirman la sustancial reducción de la magnetización promedio por átomo del hierro en las dos muestras en las que se desarrolla la transición lámina-cluster (de $1.3\mu_B$ a $0.1\mu_B$).

El hecho de que aparezca una importante presencia de nitrógeno incluso en la parte de las capas de hierro, deducido de las simulaciones de los espectros obtenidos por RBS hacen pensar que puede existir una fase formada por nitruros de hierro aparte de la fase hierro metálico. Los resultados obtenidos mediante EXAFS confirman este hecho. Además, el EXAFS muestra que, mientras que la cantidad de hierro metálico se va reduciendo a medida que disminuye el grosor nominal de la capa de hierro, la fase nitrurada permanece más o menos constante. Las imágenes de TEM muestran que el sistema con comportamiento superparamagnético posee unas capas continuas. Este hecho permite proponer un modelo según el cual la capa metálica estaría formada de dos fases, una de hierro metálico y otra de hierro nitrurado. La fase de hierro nitrurado se encontraría en las zonas cercanas a las intercaras. A medida que disminuye el grosor de la lámina, la fase de hierro metálico se va reduciendo, mientras que la parte nitrurada de las intercaras permanece aproximadamente constante. Para un determinado valor (3 nm) la fase hierro metálico deja de conformar una lámina continua para convertirse en un material discontinuo, en forma de agregados metálicos dentro de la fase nitrurada. El hecho de que con 1.5 nm, donde apenas se observa señal magnética, y donde no se observan trazas de hierro

metálico, según el análisis mediante EXAFS, esa fase nitrurada permanezca más o menos en la misma cantidad (como muestra también el análisis mediante EXAFS) parece indicar que el grosor de la intercara nitrurada es, aproximadamente de 7-10 Å. Un esquema del modelo propuesto viene representado en la figura 1.

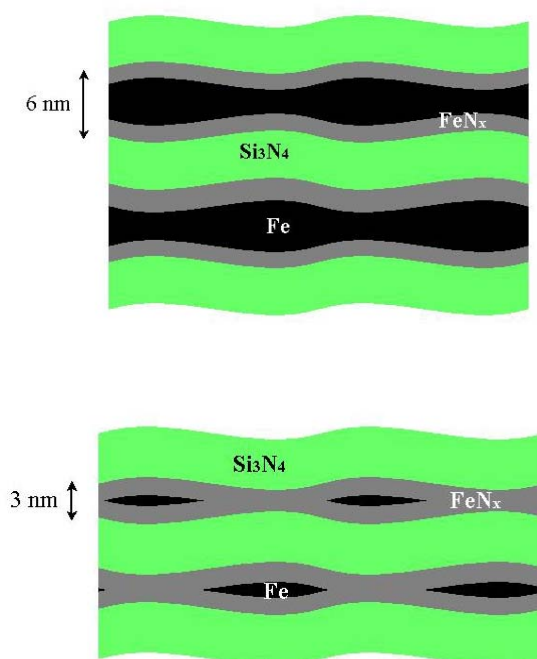


Figura 3.5.1. Modelo propuesto de explicación de las fases que conforman la parte metálica de las multicapas.

4. CONCLUSIONES GENERALES

- Se han preparado láminas delgadas de hierro mediante sputtering, a diferentes temperaturas de sustrato, T_s . Posteriormente, dichas láminas han sido oxidadas de forma controlada en atmósfera de O_2 en la propia cámara de preparación.

- Se ha observado que las muestras preparadas a $T_s=200$ K presentan un comportamiento magnético granular. La evolución de la coercitividad con la temperatura es la de un sistema de partículas con ejes de anisotropía distribuidos al azar. El comportamiento de las curvas magnetotérmicas ZFC presenta una fuerte dependencia con la temperatura, similar a la de una distribución de partículas en un sistema magnético granular. Las demás muestras presentan unas variaciones de los parámetros magnéticos mucho menores, típica de comportamientos de lámina delgada y sistemas de partículas muy interactuantes.

- Existe un efecto importante de *exchange bias* en las muestras preparadas a $T_s=200$ K, debido al acoplamiento de canje entre un material ferromagnético (los granos metálicos de Fe) y un material antiferromagnético (la fase óxido de hierro), que no se observa en las demás láminas.

- Se han determinado los tamaños de grano de las láminas mediante técnicas de rayos X (XRD y EXAFS). Se ha elaborado un modelo geométrico para partículas no esféricas con el fin de estimar las dimensiones de dichos granos cristalográficos. Dicho modelo permite determinar tamaños de partículas promedio en sistemas que presentan formas alargadas, acorde con el crecimiento columnar de las láminas delgadas.

- Se ha observado una reducción de las dimensiones de grano promedio y una reducción de la textura en las láminas a medida que disminuye T_S . La estimación de los tamaños de grano en las direcciones perpendicular y paralela a la lámina en una muestra preparada a $T_S=200$ K ha sido corroborada mediante microscopía electrónica de transmisión.

- Mediante técnicas de análisis por haces de iones se ha realizado un estudio composicional de las láminas. Se ha encontrado que las muestras preparadas a menor T_S presentan un mayor grado de oxidación, con una presencia de oxígeno uniforme a lo largo de todo el grosor de la lámina. El análisis químico para determinar los compuestos que conforman la fase óxido se ha realizado mediante XPS. Los resultados muestran que existe una importante presencia de FeO. A partir de ahí, se propone un modelo sobre el proceso de oxidación de los granos de hierro, en el cual la componente ferrosa de la fase óxido se encuentra en las zonas cercanas a la intercara metal / óxido.

- A partir de los resultados obtenidos, se deduce que la muestra preparada a $T_S=200$ K consiste en un sistema magnético granular formado por partículas de hierro metálico rodeadas por un recubrimiento de óxido antiferromagnético que las separa, formando una estructura de tipo *core-shell*. Por consiguiente, la preparación de láminas delgadas a bajas temperaturas de sustrato se ha revelado como un proceso sencillo para la preparación de sistemas magnéticos granulares.

- Se han encontrado pequeños efectos de magnetorresistencia en láminas delgadas preparadas a diferentes temperaturas de sustrato. La magnetorresistencia anisótropa observada es pequeña (~ 0.2 %), pero los

valores de magnetorresistencia obtenidos por efecto Hall planar son importantes (hasta un 4 %, pudiendo llegar a un 13 % en algunas configuraciones).

- Aprovechando los cambios en la microestructura de las láminas de hierro producidos por el depósito a bajas temperaturas, se han preparado láminas ultradelgadas de 6 nm de hierro, también a diferentes T_S , con el fin de estudiar los cambios en la morfología y en las propiedades de dichos materiales. Además, se ha procedido a la reducción de la temperatura durante el proceso de oxidación para optimizar la cantidad de óxido rodeando a los granos.

- Se ha observado que la muestra preparada a $T_S=200$ K y oxidada a $T_{ox}=120$ K presenta un incremento en los valores de *exchange bias*, así como una mayor coercitividad. Las curvas magnetotérmicas revelan una más estrecha distribución de tamaños de partícula, debido a que el grosor elegido es del orden del tamaño de grano promedio obtenido para láminas crecidas a esa temperatura de sustrato.

- El análisis mediante dicroísmo magnético ha servido para determinar los compuestos magnéticos que componen la fase óxido. Se ha obtenido una alta concentración de Fe_3O_4 , además de una pequeña, pero no despreciable, cantidad de $\gamma-Fe_2O_3$.

- La morfología y las propiedades eléctricas en la nanoescala de láminas de 6 nm preparadas a diferentes temperaturas de sustrato ha sido analizada mediante técnicas de microscopía de puntas. Las topografías obtenidas mediante AFM muestran dos morfologías muy distintas para las

láminas preparadas a $T_s=300$ K y $T_s=200$ K. Mientras que las muestras preparadas a temperatura ambiente muestran una distribución uniforme de los granos que conforman la lámina, cubriendo todo el sustrato, las muestras preparadas a bajas temperaturas presentan un sistema de cadenas de granos formados por autoorganización, típica de sistemas crecidos en condiciones de limitación cinética y temperaturas fuera del equilibrio. Además, se observan dos tamaños de granos, de 20 y 6 nm. Las medidas de conductividad muestran que mientras los granos grandes mantienen un comportamiento óhmico atribuida a un comportamiento metálico, los granos pequeños, que forman las cadenas, poseen un pequeño *gap*.

- Se han preparado sistemas de multicapas de hierro y nitruro de silicio mediante sputtering secuencial. Se han obtenido series de muestras distintas a base de reducir el grosor de la capa metálica, con el objetivo de estudiar además los cambios en las propiedades físicas en la transición lámina-cluster provocada por la discontinuidad de la lámina metálica al reducirse su grosor.

- Se ha encontrado que, mientras las láminas con un grosor nominal de la capa de hierro de 6 nm presentan un comportamiento ferromagnético típico de lámina delgada, las láminas con un grosor de 3 nm poseen un comportamiento superparamagnético. Se deduce así, que estas últimas láminas consisten en un sistema granular de agregados metálicos en el interior de una matriz. Un estudio mediante dicroísmo magnético revela que la contribución magnética proviene de los agregados de hierro metálico.

- La observación mediante microscopía electrónica de transmisión muestra que el sistema granular esta conformado por láminas continuas. Un

análisis mediante RBS, que revela un importante exceso de nitrógeno, y el análisis estructural mediante EXAFS, que apunta a la formación de una importante fase intermedia formada por hierro nitrurado, permite proponer un modelo para explicar el comportamiento superparamagnético de las multicapas con 3 nm de hierro. En dicho sistema se sugiere la formación de una fase de hierro nitrurado en las zonas cercanas a la intercara metal / aislante, de un grosor apreciable (cercano a 1 nm) que reduce considerablemente el grosor de la capa de hierro puro, llegando a ser dicha capa discontinua a esos valores de grosor promedio.

PUBLICACIONES A LAS QUE HA DADO

LUGAR LA REALIZACIÓN DE ESTA

TESIS

- 1.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, "XRD and EXAFS structural characterization of non-spherical crystallographic grains in iron thin films", **J. Appl. Phys.** **96**, (11) 6224 (2004)
- 2.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín, M. Vila, C. Prieto and A. Traverse, "EXAFS characterization of iron thin films prepared by sputtering at very low temperatures" , **Phys. Scripta**, **T115**, 450 (2005)
- 3.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, "EXAFS study of non-spherical nanoparticles in oxidized iron thin films grown by sputtering at very low temperatures", **Nucl. Instrum. & Meth. B** **238**, 340 (2005).
- 4.- J. Stankiewicz, F. Jiménez-Villacorta and C. Prieto, "Magnetotransport properties of oxidized iron thin films", **Phys. Rev. B** **73**, 014429 (2006).
- 5.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín R. Ramírez and C. Prieto, "Magnetic properties of oxidized iron thin films grown by sputtering at very low temperature", **Mat. Sci. and Eng. C** **26**, 1141 (2006).
- 6.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, "Study of Oxidized Iron Thin Films by non-Rutherford Elastic Scattering", **Nucl. Instrum. & Meth. B** **249**, 486 (2006).
- 7.- F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, "Magnetothermal properties of partially oxidized iron thin films prepared by sputtering at very low temperatures", (enviado a **J. Magn. Magn. Mater.**)
- 8.- F. Jiménez-Villacorta, Y. Huttel, A. Muñoz-Martín, C. Ballesteros, E. Román and C. Prieto, "Ferromagnetic-antiferromagnetic core-shell nanocrystalline iron thin films prepared by sputtering at very low temperatures" (enviado a **Phys. Rev. B**).

9.- F. Jiménez-Villacorta, J. Stankiewicz, A. Muñoz-Martín and C. Prieto, “Core-shell magnetic behavior and interaction mechanism of iron thin films prepared by sputtering at very low temperatures”, (en preparación).

10.- F. Jiménez-Villacorta, E. Céspedes, M. Vila and C. Prieto, “Magnetic properties of granular Fe/Si₃N₄”, (en preparación)

REFERENCIAS

- ¹ G. Herzer, M. Vazquez, M. Knobel, A. Zhukov, T. Reininger, H.A. Davies, R. Grössinger and J.L. Sanchez Ll., **J. Magn. Magn. Mater.** **294**, 252 (2005).
- ² I.M.L. Billas, A. Chatelain, and W.A. de Heer, **Science** **265**, 1682 (1994).
- ³ M. Albrecht, G. Hu, I.L. Guhr, T.C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer and G. Schatz, **Nat. Mater.** **4**, 203 (2005).
- ⁴ J.V. Barth, G. Costantini and Klaus Kern, **Nature** **437**, 671 (2005).
- ⁵ S. Rusponi, T. Cren, N. Weiss M. Epple, P. Bulushek, L. Claude and H. Brune, **Nat. Mater.** **2**, 546–551 (2003).
- ⁶ C. Kittel, **Phys. Rev.** **70**, 965 (1946); L. Néel, **Rev. Mod. Phys.** **25**, 293 (1953); I.S. Jacobs and C.P. Bean, **Phys. Rev.** **100**, 1060 (1955).
- ⁷ X. Battle, A. Labarta, **J. Phys. D: Appl. Phys.** **35**, R15 (2002)
- ⁸ J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, **Adv. Chem. Phys.** **98**, 283 (1997).
- ⁹ F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey and R.F. Willis, **Adv. Phys.** **47** (4) 511 (1998).
- ¹⁰ S. Gangopadhyay, G. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kosticas, **Phys. Rev. B** **45**, 9778 (1992).
- ¹¹ P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, **Science** **300**, 1130 (2003).
- ¹² B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet and C. Monty, **Phys. Rev. Lett.** **80**, 181 (1998).
- ¹³ E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo and A. Hernando, **Phys. Rev. Lett.** **83**, 2829 (1999).
- ¹⁴ S.S.P. Parkin, **Ann. Rev. Mater. Sci.** **25**, 357 (1995).

-
- ¹⁵ J. C. Denardin, A. B. Pakhomov, A. L. Brandl, L. M. Socolovsky, M. Knobel and X. X. Zhang, **Appl. Phys. Lett.** **82**, 763 (2003).
- ¹⁶ W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, **Phys. Rev.** **102**, 1413 (1956); W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, **Phys. Rev.** **105**, 904 (1957).
- ¹⁷ O. Iglesias, X. Batlle and A. Labarta, **Phys. Rev. B** **72**, 212401 (2005).
- ¹⁸ J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz and M. D. Baró, **Phys. Rep.** **422**, 65 (2005).
- ¹⁹ V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogués, **Nature** **423**, 850 (2003).
- ²⁰ P.J. Kelly and R.D. Arnell, **Vacuum** **56**, 159 (2000).
- ²¹ J.H. Kim and P.H. Holloway, **J. Appl. Phys.** **95**, (9) 4787 (2004).
- ²² J.H. Kim, N. Shepherd, M.R. Davidson and P.H. Holloway, **Appl. Phys. Lett.** **83** (21) 4279 (2003).
- ²³ C.L. Chien, **Ann. Rev. Mater. Sci.** **25**, 129 (1995)
- ²⁴ J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11** (4) 666 (1974); J.A. Thornton, **Ann. Rev. Mater. Sci.** **7**, 239 (1977).
- ²⁵ F.M. Penning, **Physica** **3** (9), 873 (1936)
- ²⁶ J. S. Chapin, **Res Develop** **25** (1), 37 (1974)
- ²⁷ W. D. Westwood, *Physics of thin films*, Vol 14. New York Academic (1989)
- ²⁸ J. Nogués and I. K. Schuller, **J. Magn. Magn. Mater.** **192**, 203 (1999).
- ²⁹ L. del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Sonetti, L. Savini and S. Signoretti, **Phys. Rev. B** **66**, 174418 (2002).
- ³⁰ J.M.D. Coey, **Phys. Rev. Lett.** **27** (17) 1140 (1971).
- ³¹ F.T. Parker, M.W. Foster, D.T. Margulies and A.E. Berkowitz, **Phys. Rev. B** **47**, 7885 (1993).
- ³² S. Linderöth, P.V. Hendriksen, F. Bodker, S. Wells, K. Davies, S.W. Charles and S. Morup, **J. Appl. Phys.** **75** (10) 6583 (1994).

-
- ³³ H. Pfeiffer and W. Schüppel, **Phys. Status Solidi A**, **119**, 259 (1990).
- ³⁴ C.P. Bean and J.D. Livingstone, **J. Appl. Phys.** **30**, 120S (1959).
- ³⁵ E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, **Phil. Trans. Roy. Soc. vol. ,A240**, 599 (1948).
- ³⁶ Q.L. Ye, C.M. Feng, X.J. Xu, J.S. Jin, A.G. Xia and G.X. Ye, **J. Appl. Phys.** **98**, 013906 (2005).
- ³⁷ M. Anas, C. Bellouard and M. Vergnat, **J. Appl. Phys.** **96** (2), 1159 (2004).
- ³⁸ P. Zhang, F. Zhuo, F.K.Urban III, A. Khabari, P. Griffiths, A. Hosseini-Tehrani, **J. Magn. Magn. Mater.** **225**, 337 (2001).
- ³⁹ L. del Bianco, A. Hernando and D. Fiorani, **Phys. Stat. Sol. A** **189** (2) 533 (2002).
- ⁴⁰ A. García Prieto and M.L. Fdez-Gubieda, **Physica B** **354**, 92 (2004).
- ⁴¹ A. Kremenovic, B. Antic, V. Spasojevic, M. Vucinic-Vasic, Z. Jaglicic, J. Pirnat and Z. Trontelj, **J. Phys.: Condens. Matter** **17**, 4285 (2005).
- ⁴² M. el-Hilo and K. O’Grady, **IEEE Trans. Magn.** **26**, 1807 (1990).
- ⁴³ W.C. Nunes, L.M. Socolovski, J.C. Denardin, F. Cebollada, A.L. Brandl and M. Knobel, **Phys. Rev. B** **72**, 212413 (2005).
- ⁴⁴ R.W. Chantrell, M. el-Hilo and K. O’Grady, **IEEE Trans. Magn.** **27**, 3570 (1991).
- ⁴⁵ J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu and X.X. Zhang, **Phys. Rev. B** **65**, 064422 (2002).
- ⁴⁶ S. Morup, F. Bodker, P.V. Hendriksen and S. Linderöth, **Phys. Rev. B** **52**, 287 (1995).
- ⁴⁷ P. Zhang, F. Zhuo, F.K.Urban III, A. Khabari, P. Griffiths, A. Hosseini-Tehrani, **J. Magn. Magn. Mater.** **225**, 337 (2001).
- ⁴⁸ R.W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore and M. Maylin, **J. Appl. Phys.** **85** (8) 4340 (1999).

-
- ⁴⁹ J.I. Gittleman, B. Abeles and S. Bozowski, **Phys. Rev. B** **9**, 3891 (1974).
- ⁵⁰ R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J.P. Boilot and D. Zins, , **Phys. Rev. B** **56**, 14551 (1997).
- ⁵¹ E.P. Wohlfarth, **J. Phys. F: Metal Phys.** **10**, L241 (1980).
- ⁵² E.P. Wohlfarth, **Physica B** **86-88**, 852 (1977).
- ⁵³ J.R.L. de Almeida and D.J. Thouless, **J. Phys. A** **11**, 983 (1978).
- ⁵⁴ M. Gabay and G. Toulouse, **Phys. Rev. Lett.** **47**, 201 (1981).
- ⁵⁵ I.E. Wenger and J.D. Mydosh, **Phys. Rev. B** **29**, 4156 (1984).
- ⁵⁶ R.H. Victora, **Phys. Rev. Lett.** **63**, 457 (1989).
- ⁵⁷ W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and D. Mailly, **Phys. Rev. Lett.** **78**, 1791 (1997).
- ⁵⁸ F. Söffge and E. Schmidbauer, **J. Magn. Magn. Mater.** **24**, 54 (1981).
- ⁵⁹ R.W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore and M. Maylin, **Phys. Rev. B** **63**, 024410 (2000).
- ⁶⁰ D.C. Koninsberger and R. Prins "X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", (Wiley, New York, 1988).
- ⁶¹ Boon K. Teo "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", (Springer-Verlag, Berlin, 1986)
- ⁶² M. Borowski, **J. Phys. IV (France)**, **7**, C2-259 (1997).
- ⁶³ S. Calvin, M.M. Miller, R. Goswami, S.F. Cheng, S.P. Mulvaney, L.J. Whitman and V.G. Harris, **J. Appl. Phys.**, **94**, 778 (2003).
- ⁶⁴ J.C. Cezar, H.C.N. Tolentino and M. Knobel, **Phys. Rev. B**, **68**, 4404 (2003).
- ⁶⁵ F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín y C. Prieto, **Phys. Scripta.** **T115**, 450 (2005).

-
- ⁶⁶ K.V. Klementiev, “VIPER for Windows”: freeware at <http://www.desy.de/~klmn/viper.html> and K.V. Klementiev, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, **34**, 209 (2001).
- ⁶⁷ J.J. Rehr, **Jpn. J. Appl. Phys.**, **32**, 8 (1993).
- ⁶⁸ F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín y C. Prieto, **J. Appl. Phys.** **96** (11) 6224 (2004).
- ⁶⁹ F. Jiménez-Villacorta, A. Muñoz-Martín y C. Prieto, **Nucl. Instr. and Meth. B**, **238**, 340 (2005).
- ⁷⁰ J.R. Tesmer and M. Nastasi: “*Handbook of modern ion beam materials analysis*”, MRS (1995).
- ⁷¹ J.A. Knapp, J.C. Barbour and B.L. Doyle, **J. Vac. Sci. Technol. A**, **10** (4) 2685 (1992)
- ⁷² A. Vomiero, S. Modena, G.D. Soraru, R. Raj, Y. Blum and G. Della Mea, **Nucl. Instr. and Meth. B**, **211** (2003) 401
- ⁷³ H.B. Kim, M.H. Cho, S.W. Whangbo, C.N. Whang, S.C. Choi, W.K. Choi, J.H. Song and S.O. Kim, **Nucl. Instr. and Meth. B**, **142** (1998) 393
- ⁷⁴ J.C. Barbour, B.L. Doyle and S.M. Myers, **Phys. Rev. B**, **88**, 7005 (1988)
- ⁷⁵ Z.S. Zheng, J.R. Liu, X.T. Cui and W.K. Chu, **Nucl. Instr. and Meth. B**, **118** (1996) 214.
- ⁷⁶ E. Kotai, **Nucl. Instr. and Meth. B**, **85** (1994) 588.
- ⁷⁷ H.-S. Cheng, H. Shen, J. Tang, F. Yang, **Nucl. Instr. and Meth. B** **83**, 264 (1993) 449. Available from: <<http://www-nds.iaea.org/ibandl/>>.
- ⁷⁸ K.G. Lyon, G.L. Salinger, C.A. Swenson and G.K. White, **J. Appl. Phys.**, **48** (11), 865 (1977).
- ⁷⁹ M. S. Martín-González, Y. Huttel, A. Cebollada, G. Armelles, F. Briones, **Surf. Sci.**, **571**, 63 (2004).
- ⁸⁰ D. A. Shirley, **Phys. Rev. B** **5**, 4709 (1972).
- ⁸¹ N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, **Anal. Chem.**, **49** 1521 (1977).

-
- ⁸² A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre, **Surf. Interface Anal.**, **36**, 1564 (2004).
- ⁸³ R. P. Gupta and S. K. Sen, **Phys. Rev. B**, **10**, 71 (1974). R. P. Gupta and S. K. Sen, **Phys. Rev. B**, **12** 15 (1975).
- ⁸⁴ T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma and K. Okada, **Phys. Rev. B** **59**, 3195 (1999).
- ⁸⁵ C. R. Brundle, T. J. Chang and K. Wandelt, **Surf. Sci.** **68**, 459 (1977).
- ⁸⁶ I. D. Welsh and P. M. A. Sherwood, **Phys. Rev. B** **40**, 6386 (1989).
- ⁸⁷ S. A. Krasnikov, A. S. Vinogradov, K. H. Hallmeier, R. Höhne, M. Ziese, P. Esquinazi, T. Chassé and R. Szargan, **Mat. Sci. & Eng. B**, **109**, 2207 (2004).
- ⁸⁸ D. C. Frost, A. Ishitani, C. A. McDowell, **Mol. Phys.**, **24**, 861 (1972).
- ⁸⁹ J. Smit, **Physica XVI** (6) 612 (1951); J. Smit, **Physica XXI** 877 (1955); J. Smit, **Physica XXIV** 39 (1951)
- ⁹⁰ R. Karplus and J.M. Luttinger, **Phys. Rev.** **95**, 1154 (1954).
- ⁹¹ M. Viret, D. Vignoles, D. Col, J.M.D. Coey, W. Allen, D.S. Daniel and J.F. Gregg, **Phys. Rev. B** **53**, 8464 (1996).
- ⁹² M. Rubinstein, F.J. Rachford, W.W. Fuller and G.A. Prinz, **Phys. Rev. B** **37**, 8689 (1988).
- ⁹³ R.P. van Gorkom, J. Caro, T. Klapwijk and S. Radelaar, **Phys. Rev. B** **63**, 134432 (2001).
- ⁹⁴ W. Gil, D. Görlitz, M. Horisberger and J. Kötzler, **Phys. Rev. B** **72**, 134401 (2005).
- ⁹⁵ T.R. McGuire and R.I. Potter, **IEEE Trans. Magn.** **11** (4) 1018 (1975).
- ⁹⁶ R.I. Potter, **Phys. Rev. B** **10**, 4626 (1974).
- ⁹⁷ J. Stankiewicz, F. Jiménez-Villacorta and C. Prieto, **Phys. Rev. B** **73**, 014429 (2006).
- ⁹⁸ L. Berger, **Phys. Rev. B** **2**, 4559 (1970).

-
- ⁹⁹ B.J. Hickey, M.A. Howson, D. Greig and N. Wiser, **Phys. Rev. B** **53**, 32 (1996).
- ¹⁰⁰ Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, C.L. Chien and J.Q. Xiao, **Appl. Phys. Lett.** **72** (16) 2053 (1998).
- ¹⁰¹ Para un más extenso documento acerca de la investigación las láminas y multicapas magnéticas: “*Ultrathin Magnetic Structures: I & II*” J.A.C. Bland and B. Heinrich (Eds) (Springer-Verlag Heidelberg 1994).
- ¹⁰² M. Brockmann, S. Miethaner, R. Onderka, M. Köhler, F. Himmelhuber, H. Regensburger, F. Bensch, T. Schweinböck and G. Bayreuther, **J. Appl. Phys.** **81**, 5047 (1997).
- ¹⁰³ G. Bayreuther and G. Lugert, **J. Magn. Magn. Mater.** **35**, 50 (1983).
- ¹⁰⁴ J.G. Amar, F. Family and P.M. Lam, **Phys Rev B** **50**, 8781 (1994).
- ¹⁰⁵ L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, J.A. Warren and J.F. Douglas, **Nat. Mater.** **3**, 645 (2004).
- ¹⁰⁶ Th. Kebe, Kh. Zakeri, J. Lindner, M. Spasova and M. Farle, **J. Phys.: Condens. Matter.** **18**, 8791 (2006).
- ¹⁰⁷ S. Kirkpatrick, **Rev. Mod. Phys.** **45**, 574 (1973).
- ¹⁰⁸ I. Ostadal and R.M. Hill, **Phys. Rev. B** **64**, 034404 (2001).
- ¹⁰⁹ K. Seal, M.A. Nelson, Z.C. Ying, D.A. Genov, A.K. Sarychev and V. Shalaev, **Phys. Rev. B** **67**, 035318 (2003).
- ¹¹⁰ Z. Li and S. Zhang, **Phys. Rev. B** **61**, R14897 (2000).
- ¹¹¹ C. Leighton, M.R. Fitzsimmons, A. Hoffmann, J. Dura, C.F. Majkrzak, M.S. Lund and I.K. Schuller, **Phys. Rev. B** **65**, 064403 (2002).
- ¹¹² A. Bollero, L.D. Buda-Prejbeanu, V. Baltz, J. Sort, B. Rodmacq and B. Dieny, **Phys. Rev. B** **73**, 144407 (2006).
- ¹¹³ X. Lin, A.S. Murthy, G.C. Hadjipanayis, C. Swann and S.I. Shah, **J. Appl. Phys.** **76** (10) 6543 (1994).

-
- ¹¹⁴ D.V. Dimitrov, A.S. Murthy, G.C. Hadjipanayis and C.P. Swann, **J. Appl. Phys.** **79** (8) 5106 (1994).
- ¹¹⁵ E. Chason and T.M. Mayer, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, **22** (1) 1, (1997).
- ¹¹⁶ C. Prieto and A. de Andrés, in "*Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*", Ed. by J.M. Albella, (CSIC, Madrid 2003).
- ¹¹⁷ <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25/>
- ¹¹⁸ D. Farrell, Y. Cheng, Y. Ding, S. Yamamuro, C. Sanchez-Hanke, C.C. Kao, S.A. Majetich, **J. Magn. Magn. Mater.** **282**, 1 (2004).
- ¹¹⁹ G. van der Laan and I.W. Kirkman, **J. Phys.: Condens. Matter.** **4**, 4189 (1992).
- ¹²⁰ L. Signorini, L. Pasquini, F. Boscherini, E. Bonetti, I. Letard, S. Brice-Profeta and P. Sainctavit, **Nucl. Instr. and Meth. B** **246**, 20 (2006).
- ¹²¹ J. Loos, **Adv. Mater.** **17**, 1821(2005).
- ¹²² M. Porti, M. Avidano, M. Nafria, X. Aymerich, J. Carreras and B. Garrido, **J. Appl. Phys.** **98** 056101 (2005).
- ¹²³ J.V. Barth, G. Costantini and K. Kern, **Nature** **437**, 671 (2005).
- ¹²⁴ M.Bäumer, H.J. Freund, **Prog. Surf. Sci.** **61**, 127 (1999).
- ¹²⁵ M. Nayak, G.S. Lodha and R.V. Nandedkar, **J. Appl. Phys.** **100**, 113709 (2006).
- ¹²⁶ S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg and J.S. Helman, **Phys. Rev. B** **23**, 1809 (1981).
- ¹²⁷ F. Luis, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.L. Maurice and A. Vaurès, **Phys. Rev. B** **65**, 094409 (2002).
- ¹²⁸ D. Zanghi, A. Traverse, F. Petroff, J.L. Maurice, A. Vaurès and J.P. Dallas, **J. Appl. Phys.** **89** (11) 6329 (2001).

-
- ¹²⁹ Y. Huttel, H. Gómez, C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles, E. Navarro, M. Ciria, L. Benito, J.I. Arnaudas and A.J. Kellock, **J. Appl. Phys.** **96** (3) 1666 (2004).
- ¹³⁰ C.L. Chien, **J. Appl. Phys.** **69**, 5267 (1991).
- ¹³¹ J.L. Dormann, C. Sella, P. Renaudin and P. Gibart, **Thin Solid Films** **58**, 265 (1979).
- ¹³² P.J. Grundy, J.M. Fallon and H.J. Blythe, **Phys. Rev. B** **62**, 9566 (2000).
- ¹³³ J.L. Soroka, V. Stanciu, J. Lu, P. Nordblad and B. Hjörvarsson, **J. Phys.: Condens. Matter** **17**, 5027 (2005).
- ¹³⁴ L Yin, Y Bando, Y Zhu and Y Li, **Appl. Phys. Lett.** **83**, 3584 (2003).
- ¹³⁵ W Han, S Fan, Q Li, B Gu, X Zhang and D Yu, **Appl. Phys. Lett.** **71**, 2271 (1997).
- ¹³⁶ H.Y. Kim, J. Park and H. Yang, **Chem. Phys. Lett.**, **372**, 269 (2003).
- ¹³⁷ C. Xu, M. Kim, J. Chung, D.E. Kim, B. Chon, S. Hong and T. Joo, **Scr. Mater.** **53**, 949 (2005).
- ¹³⁸ Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu and X. Zhang, **Chem. Mater.**, **14**, 33564 (2002)
- ¹³⁹ J.R. Childress and C.L. Chien, **Phys. Rev. B** **43**, 8089 (1991).
- ¹⁴⁰ H.J. Blythe and V.M. Fedosyuk, **J. Phys.: Condens. Matter** **7**, 3461 (1995).
- ¹⁴¹ N.D. Telling, G. van der Laan, M.T. Georgieva and N.R.S. Farley, **Rev. Sci. Instrum.** **77**, 073903 (2006).